

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19. 2. 2004

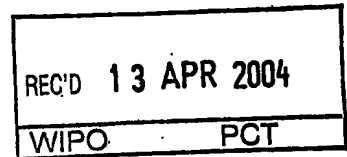
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-040642
[ST. 10/C]: [J.P. 2003-040642]

出 願 人
Applicant(s): 谷岡 明彦
独立行政法人理化学研究所
株式会社 フューエンス

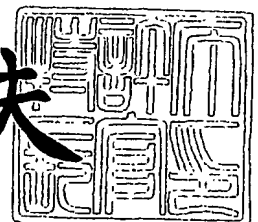


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 PJ020850
【提出日】 平成15年 2月19日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 B05B 5/00
【発明の名称】 固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法
【請求項の数】 19
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区石川町 2 - 3 - 1 6 - 4 1 7
 【氏名】 谷岡 明彦
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内
 【氏名】 山形 豊
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾 1 - 1 1 - 5 - 1 4 0 3 株式会社
 フューエンス内
 【氏名】 井上 浩三
【特許出願人】
 【識別番号】 592256553
 【氏名又は名称】 谷岡 明彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000006792
 【氏名又は名称】 理化学研究所
【特許出願人】
 【識別番号】 302064588
 【氏名又は名称】 株式会社 フューエンス

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216261

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレーステップと、

前記エレクトロスプレーステップで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、
を含む固定化方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレーステップの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径を調整するステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレーステップの前に、前記溶液は所定の平均分子量の目的物質を溶解または分散させて調製される、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレーステップは、
静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体のうちいずれか 1 つである、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は絶縁性であり、
前記固定化方法は、さらに、
イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給して除電するステップを含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記エレクトロスプレーステップは、繊維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して繊維状微小構造体を形成させ、

前記固定化するステップは、前記繊維状微小構造体を前記被塗物に固定化すること、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の固定化方法において、
前記繊維を形成するのに適した物質は線状高分子である、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 に記載の固定化方法において、
前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記エレクトロスプレーステップは、
前記キャピラリーを走査するステップ、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、または前記被塗物を走査するステップのうち少なくとも 1 つのステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記エレクトロスプレーステップは、前記キャピラリーを振動させるステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記エレクトロスプレーステップは、前記キャピラリーが複数設けられている
場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節す
るステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記溶液に印加される電圧は間欠的に供給される、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
前記溶液および／または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶
液および／または前記目的物質に耐性を有する、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 15】 請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも 1
つを用いて、前記エレクトロスプレーステップで静電噴霧された前記目的物質を
収束させるステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、
少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケー
ス内に不活性ガス、および／または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含
む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の固定化方法において、
前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 18】 固定化装置であって、
少なくとも 1 つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電
圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段のうちの少なくとも1つの手段と、
を具える固定化装置。

【請求項19】 ナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法であって、

繊維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの繊維状の乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロスプレイ手段を用いて、目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま固定化する固定化装置および方法に関するものであり、特に、平坦な基板のみならず、微粒子、球状物質、フィルムなどの任意の形状の物体にナノメートルオーダーで目的物質を固定化する固定化装置、方法、およびナノメートルオーダーの微小構造体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、種々の物質を固定化する技術として様々な薄膜製造技法が開発されてきた。例えば、従来技法のスピンコーティング法は、回転する基板に上から溶液を

滴下して、遠心力により溶液を伸展させ、揮発成分を蒸発させることより、均一な有機物あるいは無機物の薄膜を形成するものである。

また、従来技法のディップコーティング法は、目的物質を含むコーティング液に基板を浸して、その後、基板を上方に引き上げ基板に付着している液膜を乾燥させて薄膜を形成するものである。

上述したスピコーティング法およびディップコーティング法は、乾燥時に加熱が必要であり、この乾燥過程の加熱で目的物質の機能性や活性が損なわれる場合が多い。また、生体高分子などの場合は、自然乾燥では乾燥に時間がかかり即座に活性を失ってしまうものも多い。また、溶媒に揮発性物質を用いれば加熱が原則的に不要になり、乾燥は速くなる場合もあるが、様々な目的物質の機能性や活性を損なわず、かつ、十分な揮発性を持つような性質の溶媒はほとんどなく、特に生体高分子に使用可能でこのような性質を持つ溶媒は存在しないものと考えられる。従って、これらの従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。さらに、これらの従来技法は、薄膜を形成させる部材としては、平坦な基板を使用することを前提としており、その他の形状の被塗物の表面に薄膜を形成させる目的には適さない。

【0003】

スポットティング、コーティング装置は、万年筆の針先のように微小なギャップによりその隙間に液体を保持できる金属製のチップあるいはコータにより液体を基板上に塗布し、その後乾燥して薄膜を形成する装置である。この装置も、同様の理由、即ち乾燥時間が長くなるため、活性を損ない易い生体高分子などの薄膜形成は困難である。

【0004】

インクジェット法は、目的の機能性高分子などを溶かした溶媒を小さな液滴としてノズルより噴射し、これを基板に付着させて乾燥させることにより薄膜を形成する方法である。しかしながら、この方法も、前記と同様の理由、即ち乾燥時間が長くなるため、活性を保持したまま機能性高分子等を固定化して薄膜を形成するのは困難である。

【0005】

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としては蒸着法（熱蒸着、レーザ蒸着、イオン化蒸着、電子ビームなど）があるが、この従来法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものである。

この蒸着法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものであるため、目的物質が熱分解する恐れがあり、特に反応性が高い高分子や生物学的活性を持つ生体高分子などは、蒸発過程においてその諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう場合がほとんどである。従って、従来の蒸着法は、加熱などに強いごく僅かな種類の高分子、例えばPPS、PE、PVDFなどのエンジニアリングプラスチックしか目的物質として利用できない。従って、この従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

【0006】

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としてはスパッタリング法があるが、この従来法は、目的物質（ターゲット）に加速されたイオン粒子を衝突させ、その衝突による運動エネルギーによってターゲット分子を弾き出し、基板上に付着させて成膜する方法である。

このスパッタリング法では、イオン粒子の衝突によってターゲット分子が弾き出されるときに、例えば目的物質（高分子）の主鎖が切断されラジカルが生成されたり、当該ラジカルが再重合したりするなど目的物質の性質に大きな変化を及ぼす場合が多い。また同様に、ターゲット分子が弾き出されるときに、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう恐れもある。さらに、この方法では、高真空下でのプラズマあるいは高熱に曝されるため、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまうことが多い。従って、この従来技法では、様々な目的物質の機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

【0007】

或いは、ブレード、引き上げ、加圧スプレイなど従来技術も存在するが、これらの方法は、成膜時に加熱などを必要とする、或いは、均一な薄膜を形成できない、さらにはナノメートルオーダーの薄膜形成ができないなどの問題がある。

さらに、従来技術としてCVD法（化学蒸着）があるが、これは、気相中（および堆積後）で何らかの化学反応をさせて目的物質を得る方法であるため、目的物

質を化学変化させずにそのまま固定化するような用途には使用できない。

【0008】

生体高分子（たんぱく質など）或いは機能性高分子を堆積・固定化し、かつ、その生物学的活性や機能性を保つためには、これらの物質が変性・変質を受けにくい条件で固定化して薄膜などを形成させる必要があるが、上述したように従来の方法や装置では困難であった。物質が変性・変質を受けにくい条件の1つは、生体高分子などを含んだ溶液を極めて高速に乾燥させることであるが、通常液体の蒸発速度は常温では限られており基板上への塗布等によって塗り広げられた液体が乾燥する速度は真空中といえども限界がある。乾燥速度を速める一つの方法は、目的の物質を含んだ溶液を加熱することであるが、ほとんどの生体高分子、機能性高分子は加熱により変性・変質してしまい、生物学的活性や機能性を損なうという問題がある。

その他に、生体高分子等を変性させることなく固体化する手法としては、凍結乾燥法があるが、この手法によると凍結を行った状態で薄膜の形状を維持することは困難であり、通常は粉体になってしまうという問題がある。

【0009】

そこで、生体高分子をその機能や活性を保持したまま固定化する技術としてエレクトロスプレイデポジション法（ESD法）が開発されている（例えば、特許文献1、2および非特許文献1を参照されたい。）。このESD法は、生体高分子などを含むサンプル溶液に高電圧を印加して静電噴霧（エレクトロスプレイ）を行い、静電噴霧された生体高分子をその機能や活性を保持したままアースされた基板上に堆積させるというものである。

さらに、従来のESD法とは異なり、キャピラリーを使用せずに表面弾性波振動子上に試料溶液を供給し、その溶液を帯電させて素子表面上から霧化し、それを静電気力で基板に固定化する装置や方法（例えば特許文献3（未公開）を参照されたい。）が開発されている。

【0010】

【特許文献1】

国際公開第98/58745号パンフレット（6-7ページ、図1）

【特許文献2】

特開2001-281252号公報（段落0008-0010、図2）

【特許文献3】

特願2001-339593号明細書（段落0030、図1）

【非特許文献1】

アナリティカル・ケミストリ Vol.71（1999年、p1415～1420 及びp3110～3117；モロゾフ他）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

上述したESD法および固定化方法を実現する従来装置は幾つか開発されているが、これら従来装置の基板（被塗物）としては、少なくとも微弱な導電性を持つ金属やガラス製の平板を使用する。例えば、上述した特許文献1（PCT国際公開第98/58745号パンフレット）、特許文献2（特開2001-281252号公報）、或いは非特許文献1（アナリティカル・ケミストリ Vol.71）には、エレクトロスプレイ（静電噴霧）により核酸や蛋白質等の生体高分子の生物活性を保持したまま基板上にフィルム状やスポット状に固化する方法・装置が開示されている。このESD法は、少量の目的物質からでも薄膜を形成できるというメリットがある。この従来のESD法では、平坦な基板上の生体高分子を固定化してその機能や活性を保持した数ミクロンの厚さの生体高分子「薄膜」を作製することを主たる目的としていた。或いは、従来のESD法は、エレクトロスプレイのキャピラリーとターゲットとなる基板と間にマスク手段を介在させ、アレイ状に生体高分子のスポット、即ち、「マイクロアレイ（DNAチップ）」を平坦な基板上に作製することを目的としていた。

【0012】

しかしながら、このような従来のエレクトロスプレイ装置から作製される、生体高分子を固定化した薄膜やDNAチップではその用途が限られている。そこで、様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や装置、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質を乾燥した状態でナノメートルオーダーの所望の厚さで固定化する方法や装置の開発が望まれていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明の目的は、上述した問題を解決し、目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に乾燥した状態で固定化する固定化方法および装置を提供する。なお、ここで「固定化」とは、溶媒に分散および／または溶解した目的物質から、安定的な状態で、即ちその生物学的或いは機能的な活性を保持したまま、ほぼ乾燥状態で被塗物上に、例えば、薄膜、不織布状膜、または3次元微小構造体などを形成させることを意味する。

即ち、本発明の実施態様による固定化方法は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレisstappと、

前記エレクトロスプレisstappで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する固定化stappと、
を含むことを特徴とする。

本発明によれば、溶液中に分散、或いは溶解している様々な目的物質をその機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成することが可能となる。

【0014】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレisstappの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径を調整するstappをも含む、
ことを特徴とする。

例えば、前記溶液を遠心分離器にかけて目的物質の平均粒径を調整する、または、前記溶液をフィルタ（例えば、ナノフィルタなど）に通して目的物質の平均粒径を調整するなどによって、粗い粒子を除去し、平均粒径を小さくすることに

よって、ナノメートルオーダーの薄膜を形成させやすくなる。さらに、粗い粒子の除去、および不純物（ゴミ）の除去、また平均粒径の減少はキャピラリーのノズルの詰まりを無くし、さらに、より細いノズル口径のキャピラリーを使用可能にし、より薄く微細な構造を持つ薄膜などを形成することを可能にする。

【0015】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、前記エレクトロスプレーステップの前に、前記溶液は、所定の平均分子量の目的物質（溶質）を溶解または分散させて調製される、ことを特徴とする。

本発明によれば、目的物質の性質、または、所望の前記ナノメートルオーダーの厚さに応じて、使用する目的物質の平均分子量を調製することによって、所望の膜厚、および、所望の微小構造を持つ構造体を形成することができる。

【0016】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、前記エレクトロスプレーステップは、静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、ことを特徴とする。

さらに詳細に、前記溶液の濃度と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、前記溶液に含まれる前記目的物質の平均分子量と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、および、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線のうちの少なくとも1つを前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップとすることも好適である。

或いは、前記エレクトロスプレーステップは、前記溶液の濃度と前記繊維状微小構造体を構成する繊維の直径との関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、前記繊維の所望の直径に応じて、前記溶液の濃度を設定するステ

ップとすることも好適である。即ち、前記繊維状微小構造体を構成する繊維の所望の直径に応じて前記溶液の濃度を設定することが好適である。

これらの本発明によれば、一旦、各種の検量線さえ作製すれば、簡易かつ簡便に再現性良く所望の膜厚および所望の微小構造を持つ薄膜（3次元微小構造体）、或いは、所望の直径の繊維からなる薄膜（3次元微小構造体）を作製することが可能になる。例えば、これら種々の検量線データを記憶装置に格納しておき、溶液情報（目的物質名、溶液濃度、所望の微小構造体の厚さ、所望の直径など）に応じて、適合する検量線データを参照することによって、スプレー時間や溶液濃度などを決定する。このようにして、スプレー時間や溶液濃度などを自動的に調整することによって、所望の膜厚や所望の直径の目的物質を固定化することが可能となる。

【0017】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体、のうちいずれか1つである、
ことを特徴とする。

本発明によれば、様々な形状の被塗物に目的物質を固定化することが可能となる。このように多種多様な被塗物に目的物質を固定化できれば、様々な用途に固定化した目的物質を利用することが可能になる。例えば、微粒子、球状物質、または多孔質体の表面上にある薬効を持つ生体高分子などをその機能性および／または活性を保持したまま固定化できれば、この生体高分子などを被覆した微粒子などを薬剤として利用したDDS（ドラッグデリバリシステム）に応用することが期待される。

【0018】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記被塗物は絶縁性であり、
前記固定化方法は、さらに、
イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給

して除電するステップを含む、
ことを特徴とする。

被塗物が絶縁性である場合は、固定化された微小構造体が持つ電荷が保持されたままとなり、新たにスプレーされた目的物質が静電的に反発し継続的に固定化させることが困難となるが、本発明によれば、イオン風によって被塗物上の帯電した微小構造体の帯電を除去することができるようになり、絶縁性の物質の被塗物にも安定的に目的物質の固定化が可能となる。

【0019】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記エレクトロスプレーステップは、繊維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して繊維状微小構造体を形成させ、
前記固定化するステップは、前記繊維状微小構造体を前記被塗物に固定化することを特徴とする。

好適には、前記繊維を形成するのに適した物質を線状高分子とする。

本発明によれば、ナノメートルオーダーの直径の繊維状微細構造体からなる、ナノメートルオーダーの膜厚の3次元メッシュ構造体（多孔質体）や不織布状構造体を形成することができる。このようなメッシュ構造体や不織布状構造体は、表面積が非常に大きく多孔質の連通構造であるため、触媒、センサーチップ、再生医療用培地、バイオフィルター、発色ファブリックなど様々な用途へ利用することが可能である。

【0020】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、広い面積に、および、部材のほぼ全体に効率良くかつ均一な

膜厚でメッシュ構造体や不織布状構造体を作製することができる。

【0021】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記エレクトロスプレーステップは、
前記キャピラリーを走査するステップ、または、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、前記被塗物を走査するステップのうち少なくとも1つのステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、キャピラリーまたは被塗物の走査やキャピラリーの角度の変化（即ちキャピラリー或いはキャピラリーを支持する部材の首振り）によって、より均一に溶液を静電噴霧して、より広い面積の被塗物に均一に目的物質を堆積させることができる。

【0022】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記エレクトロスプレーステップは、前記キャピラリーを振動させるステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、振動によって静電噴霧が促進され短時間で所望の膜厚の薄膜を得ることができる。また、目的物質が繊維を形成するのに適している場合は、この振動によって、繊維状構造体が延伸され、より細長い繊維状構造体を形成することが可能となる。

換言すれば、本発明によれば、繊維を形成するのに適した物質をスプレイし集めて巻き取ることによりナノサイズの直径を持つステープルファイバー（一本の長繊維）または短繊維によりをかけることによりできあがるナノメートルサイズの繊維直径を有する紡績糸を作ることができる。即ち、本発明は、ナノメートルサイズの繊維直径を有する繊維の紡績方法として利用可能である。

【0023】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記エレクトロスプレーステップは、前記キャピラリーが複数設けられている

場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節するステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、複数のキャピラリーに供給される電圧を個別に制御することができるため、全てのキャピラリーで安定的に静電噴霧を行うことが可能となる。

【0024】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記溶液および／または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶液および／または前記目的物質に耐性を有する、
ことを特徴とする。

本発明によれば、腐食性を持つ溶媒や溶質などから目的物質を固定化することが可能である。

【0025】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも1つを用いて、前記エレクトロスプレーステップで静電噴霧された前記目的物質を収束させるステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、ターゲットの被塗物への向かって飛ぶ目的物質を効率良く収束させることができる。

【0026】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケース内に不活性ガス、および／または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、不活性ガスが目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止し、清浄な乾燥空気が溶媒の急速な蒸発を促して、目的物質をほぼ乾燥した状態

で被塗物へ固定することができ、結果的に目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止することができる。

【0027】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、
前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、
ことを特徴とする。

本発明によれば、減圧によって静電噴霧された目的物質の液滴の移動度が高まり、静電噴霧が効率良く実施できる。

【0028】

本発明を上述したように方法の形態で説明してきたが、本発明は、これら方法に相当する装置、製造方法の実施態様としても実現可能である。

例えば、本発明による固定化装置は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段のうちの少なくとも1つの手段と、
を具えることを特徴とする。

本固定化装置は、前記被塗物を多角柱状部材または円柱状部材とし、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取る手段を具えることもできる。

【0029】

さらに、例えば、本発明によるナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法は、

繊維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステッ

プと、

前記エレクトロスプレイスステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの繊維状の微小構造体を形成する固定化ステップと、
を具えることを特徴とする。

【0030】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の基本的な構成を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置100は、キャピラリー102、ガードリング104、シールド106、乾燥空気流入口108、ケース110、導電性サブストレート（被塗物）120、およびXYステージ130を具える。キャピラリー102は電極（図示しない）を具えており、この電極を使用してキャピラリー102内に供給された目的物質を含む溶液に所定の高電圧を印加する。溶液が、微小な液滴となってキャピラリー102先端部から導電性サブストレート120へ向かって静電噴霧される。ガードリング104にはコリーメーティング電圧が供給され、これによって静電噴霧された微小液滴が効率良く中央付近に集められ、微小液滴は飛行中に乾燥されながら、アースされた導電性サブストレート120へ向かう。そして、微小液滴は、目的物質の機能性および／または活性を保持してほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオーダーの厚さで導電性サブストレート120表面に固定化される。乾燥空気流入口108から清浄な乾燥空気をケース110に供給して、目的物質を急速に乾燥させる。XYステージによって導電性サブストレート120を任意に走査（移動）して、目的物質を均一な厚さで固定化し、さらには広い面積の基板上に目的物質を均一に固定化することができる。

【0031】

図示はしていないが、キャピラリーと基板との間にマスクを設けることも可能である。また、被塗物となる基板に絶縁性物質を使用する場合は、基板をアース（即ち除電）することができない。そこで、本固定化装置に、イオン発生器（図

示せず) 設け、これによって発生させたイオン風を絶縁性の前記被塗物上の微小構造体へ吹き付けて除電することが好適である。静電噴霧を行う際には、帯電したパーティクルあるいはナノファイバー (目的物質) が静電気力により基板に吸引されて付着する必要がある。このため堆積物が持つ電荷を逃がす電気伝導性がない物体へ静電噴霧を行うと、基板が帯電し、新たにスプレーされたナノファイバー等を反発するため継続的に堆積させることは困難である。これを解決するためには、基板の帯電を何らかの方法で取り除く必要がある。ひとつの方法は、コロナ放電等を用いるイオン発生器により発生したイオン風を利用して除電を行う方法が可能である。これは、コロナ放電などの大気中でのガス放電現象等に伴い発生する正負双方のイオンを基板付近に送ることで帯電と反対の電荷をもつイオンのみが基板に付着し電荷を中和する。これにより継続的に静電噴霧を行うことが可能となる。また、放電部位近傍に中和電極等を設けて、正あるいは負のイオンのみを風として送ることにより積極的に除電することができる。さらに、このような正あるいは負のいずれか一方のイオンを利用して静電噴霧されたナノファイバーと反対の電位に帯電させることにより積極的に捕集効率を高めることも可能である。イオン風を送る方法は、ESDと同時に送る方法と、ESDによるスプレーとイオン風を交互に送る方法の2通りが考えられる。後者の場合、微細なパーティクルである静電噴霧された目的物質が風に影響されにくくなるためより安定してスプレーが可能になると考えられる。

【0032】

図2は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置200は、キャピラリー202、加速・収束電極204a, 204b, 204c、導電性・多孔質コリメータ205、導電性円柱 (被塗物) 220を具える。静電噴霧された目的物質を含む液滴は、加速・収束電極204a, 204b, 204cによって加速或いは収束させられる。その後、アースされた導電性円柱220によって形成される電界に引かれて導電性円柱220へと移動する。コリメータ205は接地電圧よりも僅かに高い電圧が印加されていて、静電噴霧された液滴 (目的物質) を電氣的に吸引することができるが、その表面には加圧空気の流れがあり、目的

物質はコリメータ表面には着地せずに収束される。即ち、このコリメータ 205 は、図に示すように連通孔があり、その連通孔を通じて外側から内側に加圧空気が供給されているため、目的物質はコリメータ表面には着地せずに中央に収束される。

【0033】

そして、最終的に目的物質は接地されている導電性円柱 220 へ到達し固定化される。この導電性円柱 220 は適切な速度で回転しており、収束された目的物質が、機能や活性を保持したままほぼ乾燥した状態で均一にその表面に固定化される。

さらに、目的物質として繊維を形成するのに適した物質（例えば線状高分子など）を使用すれば、本固定化装置は目的物質をその活性や機能性を保持したままナノファイバーの繊維として巻き取る装置として使用することができる。

【0034】

図 3 は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置 300 は、キャピラリー 302、圧電アクチュエータ 303、コリメータ電極 305、およびサブストレート 320 を具える。静電噴霧中、ノズルとなるキャピラリー 302 は、加振手段としての圧電アクチュエータ 303 に接続され、これによってキャピラリーは水平方向に加振される。図中に拡大して示したように、キャピラリー先端部に形成されたテイラーコーン (TaylorCone) から飛び出す目的物質が、この振動によって引き伸ばされる。即ち、この振動によって、目的物質を繊維状に引き伸ばして静電噴霧することができ、結果的により細い直径の繊維状物質として目的物質を固定化することが可能となる。さらには、より薄い膜厚の不織布状薄膜を形成することが可能となる。即ち、目的物質を繊維状に引き伸ばすことによって、目的物質をナノメートルオーダーの厚さで、または、その薄膜を形成する繊維状物質をナノメートルオーダーの直径で固定化することが可能となる。

【0035】

図 4 A は、本発明による固定化方法で使用するマルチノズルタイプのキャピ

ラリーを示す概観図であり、図4Bは、マルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。このようなマルチノズルを使用すると、静電噴霧の効率を向上させることができる。図に示すように、マルチノズルとはおよそ $100\mu\text{m}$ 以下の直径のキャピラリーを多数個ひとつの基板上に形成したもので、シリコンマイクロマシニング技術、厚膜フォトリソ技術、あるいは超精密機械加工法などによって形成が可能である。これらのノズルすべてにサンプル溶液を供給し高電圧をかけることで同時に静電噴霧を行い、大量の微小液滴を噴霧して効率良く目的物質を固定化することが可能となる。

【0036】

図5は、マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。マルチプルキャピラリーは、ノズルに設けた電極すべてを導通させ、同電位とする方法もあるが、キャピラリーのわずかな大きさの違いにより電界集中の強度が変化する可能性もあり、すべてのノズルから同時に安定的にスプレーを行うことは難しい可能性がある。そのため、各ノズルを個別に絶縁し、それぞれに電流制御回路（定電流回路）を取り付けることによりすべてのノズルで一定量の電流によりスプレーが安定的に行われるようにすることができる。この場合、印加電圧供給線に、図のようにキャパシタを介して高周波電源を接続することで間欠的に電圧を供給して間欠スプレーを発生させ、多数個のノズルで安定的にスプレーを維持することも可能である。これにより、大量の微小液滴を静電噴霧して、目的物質を高速かつ安定的に固定化することが可能になる。

【0037】

図6は、本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子（被塗物）表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。図に示すように、静電噴霧された目的物質600は、支持体610で支持された微粒子620の表面に固定化され、ナノメートルオーダーの厚さの被覆630が形成される。

【0038】

図7は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置700では、グラウンドされた導電性電極710上に非導電性基板720が置かれる。こ

の導電性電極 710 は、スプレーに必要な高電界を発生させるために必要である。非導電性基板 720 (サブストレート) の側方あるいは上方よりイオン風を吹き付け、ESD によるチャージアップを解消する (除電)、あるいは事前に逆方向の電荷に帯電させる。

図に示すように、イオン発生器 740 は、チャージワイヤ 742 (およそ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細いワイヤー) や先端のとがった電極からコロナ放電等によりイオンを発生させこれを送風機 746 からの風にのせ、メッシュ状の対向電極 748 を通して噴出すことにより行う。除電あるいは帯電のためのイオン風等の供給は、エレクトロスプレーと同時に行って良いし、スプレーされたパーティクルの移動を妨げないためには、スプレーとイオン風等を交互に発生させても良い。

【0039】

図 8 は、図 7 に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置 800 では、グラウンドされた導電性電極 810 上で非導電性基板 (絶縁性素材) 820 を一定の速度或いは断続的に移動する。例えば、帯状或いはシート状の非導電性基板 820 を移動させるために、図に示すような絶縁性素材巻取り装置 822 を設けそれを回転させる。また、図 8 の固定化装置 800 は、図 7 と同様に、イオン発生器 840 を含み、このイオン発生器 840 は、チャージワイヤ 842、送風機 846、対向電極 (メッシュ) 848 などを含む。

このように、サンプルを連続的に固定化する場合は、非導電性素材を搬送する機構の上流に、イオン発生器などの除電/帯電装置を設け、そしてエレクトロスプレーさせる部分を下流に設ける。これによって、サンプルの連続的な固定化が可能となる。

【0040】

図 9 は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜を高 分解能の原子間力顕微鏡 (AFM) で測定した AFM 像である。薄膜の作製条件は、目的物質として PEG (ポリチレングリコール)、平均分子量は 500K (50 万)、濃度は 2.5 g/L 、キャピラリー内に電極への印加電圧は 4000V、静電噴霧および固定化が行われる空間 (ケース内) の湿度は 20%、基板とキャピラリーとの間の距離は 5cm、静電噴霧時間は 30 秒である

。図に示すように、約20nm～80nmの膜厚で目的物質の薄膜が形成されていることが観察できる。

【0041】

図10～図13は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。薄膜の作製条件は、静電噴霧時間については、図10が10分、図11が30分、図12が60分、図13が120分である。その他の条件は、全て同じであり、目的物質としてインベルターゼ（シグマ社製Baker's yeast由来）、濃度は0.5g/L、キャピラリー内の電極への印加電圧は約2000～3000V、静電噴霧および固定化が行われる空間（ケース内）の湿度は20%以下、基板とキャピラリーとの間の距離は約5cmである。図に示すように、静電噴霧時間が長くなるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体（薄膜）を構成する「粒子」のサイズは図10～13を通じてほぼ同じであることも観察できる。

【0042】

図14～図17は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。薄膜の作製条件は、試料（目的物質）濃度については、図14が0.5g/L、図15が1.25g/L、図16が2.5g/L、図17が5.0g/Lである。また、静電噴霧時間は10分であり、その他の条件は、図10～図13と同じである。図に示すように、試料濃度が濃くなるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体（薄膜）を構成する「粒子」のサイズは図14～17を通じてほぼ同じであることも観察できる。従って、静電噴霧時間と試料濃度とは、薄膜の形成状況に同様の影響を与えることがわかる。

【0043】

図18は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質としてインベルターゼ（シグマ社製Baker's yeast由来）、濃度は2.5g/L、キャピラリー内に電極への印加電圧は約2000～3000V、静電噴霧および固定

化が行われる空間（ケース内）の湿度は20%以下、基板とキャピラリーとの間の距離は約5cm、静電噴霧時間は10分である。図に示すように、この薄膜は、約数10nm～100nmの球状の粒子から構成されていることが観察できる。

【0044】

図19は、本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン（ α -Lactalbumin）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質としてラクトアルブミン（シグマ社製Bovine milk由来）、その他の条件は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

【0045】

図20は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質以外は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数10nm～数100nmの楕円状の粒子およびその粒子の両端が他の粒子と網目状に繊維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

【0046】

図21は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質以外は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数十nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に繊維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。図20と図21とを比較すると、PAAよりもPEGの方が網目構造の密度が高く、1つの粒子に多くの繊維状の紐が連結されていることが観察できる。

【0047】

図22～図24は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。薄膜の作製条件は、図22は平均分子量4千、図23は平均分子量2万、図24は平均分子量50万である。その他の薄膜の作製条件は図18と

同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる3次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合（図22）は、倍率の問題で粒子／繊維構造が明瞭には観察できなかった。

【0048】

図25～図27は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量4千～25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、図25は平均分子量4千、図26は平均分子量2万5千、図27は平均分子量25万である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる3次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合（図25）は、倍率の問題で粒子／繊維構造が明瞭には観察できなかった。

【0049】

図28～図30は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、静電噴霧時間について、図28は5分、図27は10分、図30が30分である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

図29及び図30に示すように、これらの薄膜は、約数nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と繊維状の紐で網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。静電噴霧時間が5分間（図28）では、基板表面上に粒子がスポット状に単独で存在しており、粒子同士を連結する繊維状の紐はまだ観察できない。

【0050】

図31は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

図32は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

図中の白抜きの矢印で指し示した部分が繊維状構造である。高倍率にすると熱で薄膜表面が損傷を受けてしまうため写真が若干不鮮明になっているが、実際には繊維状構造がはっきりと観察できるはずである。図に示すように、約数百nmの粒子、およびこの粒子同士を繋ぐ約数nm～十数nmの繊維が観察できる。

なお、作製した薄膜を構成する生体高分子などの生物的活性や機能性などはもちろん保持されている。

【0051】

図33、図34、および図35は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜の電子顕微鏡写真である。図に示すように、分子量3万（図31）では薄膜は粒子状物質から構成され、溶液の濃度を変更しても繊維状にはならない。本固定化方法では、図34に示すように、溶液中のPEGの分子量が約50万、濃度1g/Lでは繊維状の構造体が形成され、さらに、図35に示すように溶液濃度が高い20g/Lでは構造体の繊維直径がさらに太くなる。実験によって、PEGの場合は分子量が5万を超えると繊維状の構造体になることが判明した。また、溶液の濃度を薄くすれば、より細い繊維直径を得られることも判明した。

【0052】

図36は、PEGの分子量50万における溶液濃度と、当該溶液を本発明の方法で固定化した繊維（目的物質）の直径との関係を示す検量線のグラフである。図に示すような検量線を溶液の種類別に作成しておけば、この検量線を利用して溶液濃度を調整することによって、作製される構造体の繊維直径を所望の太さに容易に調整することが可能である。特に、溶液の濃度を薄く設定することによって、数nm～数百nmの直径の繊維からなる微小構造体（薄膜）を安定的に作製することができる。例えば、PEGを用いて数nmの繊維直径を所望する場合は溶液

濃度を約 0.1 g/L に設定し、数 10 nm の繊維直径を所望する場合は溶液濃度を約 1.0 g/L に設定すれば、所望の繊維直径の繊維から構成される微小構造体を作製可能である。本実施例では、一例として分子量 50 万の PEG の検量線を示したが、その他の分子量或いはその他の種々の目的物質についても検量線を用意すれば、所望の繊維直径の繊維からなる微小構造体を容易に安定的に作製し得る。

【0053】

本発明による固定化方法、装置、作製方法で作成した微小構造体は、上述したようにナノメートルオーダーの粒子や繊維状の紐からなる 3 次元の網目構造を持つ多孔質体である。従って、目的物質の生物学的活性や機能を保持した多孔体として各種フィルタ、および、多孔体の非常に大きい表面積を利用した触媒など様々な用途への応用が期待できる。

【0054】

本明細書では、様々な実施態様で本発明の原理を説明してきたが、これら実施態様における装置、方法、製造方法には、幾多の修正や変更を施すことができることに留意されたい。

例えば、上述した実施例では、目的物質の蛋白質としてインペルターゼおよびラクトアルブミンを用い、繊維を形成するのに適した線状高分子としては、PEG および PAA を用いて微小構造体（薄膜）を形成したが、本発明はこれら以外の様々な目的物質を固定化して微小構造体を作製することが可能である。

例えば、目的物質として、低分子有機 EL 用化合物（キノリノールを配位子としたアルミニウム錯体等）、或いは高分子有機 EL 用化合物（ポリビニルカルバゾール等）を用いることも可能であり、これら有機 EL 用化合物の機能的な活性（電界発光特性）を保持した状態で所望の膜厚で固定化することが可能である。また、本発明では、このような EL 用の低分子や高分子の均一な分布を図れるため、均一な性質を持つ膜を作製することができ、さらに、光の散乱を防止し、作製した膜の発光量を増加させることが可能となる。

【0055】

例えば、具体的な目的物質としては、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェ

ニルブタジエン、オキサジアゾール誘導 (EM2) 体、ピラゾキノリン誘導体 (PZ10)、ジスチリルアリレーン誘導体 (DPVBi)、トリフェニルジアミン (TPD)、ペリノン誘導体 (P1)、オリゴチオフェン誘導体 (BMA-3T)、ペリレン誘導体 (tBu-PTC)、Alq₃、Znq₂、Beq₂、Zn(ODZ)₂、Al(ODZ)₃、等の低分子化合物を用いることができる。

さらに、目的物物質としては、PPVやCN-PPV等のポリパラフェニレンビニレン誘導体、PATやPCHMT等のポリチオフェン誘導体、PPPやFP-PPP等のポリパラフェニレン誘導体、PMPsやPPS等のポリシラン誘導体、PAPAやPDPA等のポリアセチレン誘導体、その他PVKやPPD等の各種誘導体である高分子化合物も使用することができる。これらの目的物質を薄膜として固定化すれば、有機EL素子として利用することが可能である。

さらに、例えば、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル系フェニルシクロヘキサン系化合物、フェニルピリミジン系化合物、4-[4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ]2-メチルブチルシンナメート (DOBAMBC)、シッフ (アゾメチン) 系化合物、アゾキシ系化合物、シアノビフェニル系化合物、フェニルジオキサン系化合物、トラン系化合物、ステロイド系化合物などを高分子と混合して薄膜として固定化すれば、液晶素子として利用できる。

【0056】

さらに、目的物質を溶解・分散する溶媒には、目的物質の性質に応じて水のみならず各種有機・無機溶媒を使用することが可能である。

例えば、溶媒としては、使用する目的物質に応じて、二硫化炭素等の無機系溶媒、ヘキサンやベンゼン等の炭化水素系溶媒、クロロホルムやブロモベンゼン等のハロゲン化合物溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール等のアルコール・フェノール系溶媒、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸やジメチルホルムアミド等の酸及びその誘導体系溶媒、アセトニトリルやベンズニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロベンゼンやピリジン等のニトロ化合物及びアミン系溶媒、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物系溶媒などを用いることが可能である。

また、各種溶媒における電気伝導度は、効率的に電界集中を発生させるために

10 mS/cm以下とすることが好適である。

【0057】

また、上述した実施例では、単一の目的物質を固定化したが、複数の目的物質を溶解した溶液を使用して静電噴霧する、或いは、異なる目的物質を溶解した溶液を複数用意して別々のキャピラリーからそれぞれ静電噴霧するなどして複数の目的物質からなるハイブリッド型の微小構造体（薄膜など）を形成することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の基本的な構成を示す構成図である。

【図2】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。

【図3】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。

【図4】 4Aは本発明による固定化方法で使用するマルチノズルタイプのキャピラリーを示す概観図であり、4Bはマルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。

【図5】 マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。

【図6】 本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子（被塗物）表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。

【図7】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。

【図8】 図7に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。

【図9】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜を高分解能の原子間力顕微鏡（AFM）で測定したAFM像である。

【図10】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図11】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜

の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図12】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図13】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図14】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図15】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図16】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図17】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図18】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

【図19】 本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン（ α -Lactalbumin）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

【図20】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

【図21】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:4万倍）である。

【図22】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図23】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）である。

【図24】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率:1万倍）で

ある。

【図 2 5】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量4千～25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 2 6】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量4千～25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 2 7】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量4千～25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 2 8】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 2 9】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 3 0】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。

【図 3 1】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:4万倍) である。

【図 3 2】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:4万倍) である。

【図 3 3】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。

【図 3 4】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。

【図 3 5】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。

【図 3 6】 溶液濃度と固定化された繊維 (目的物質) の直径との関係を示す検量線のグラフである。

【符号の説明】

- 100 固定化装置
- 102 キャピラリー
- 104 ガードリング

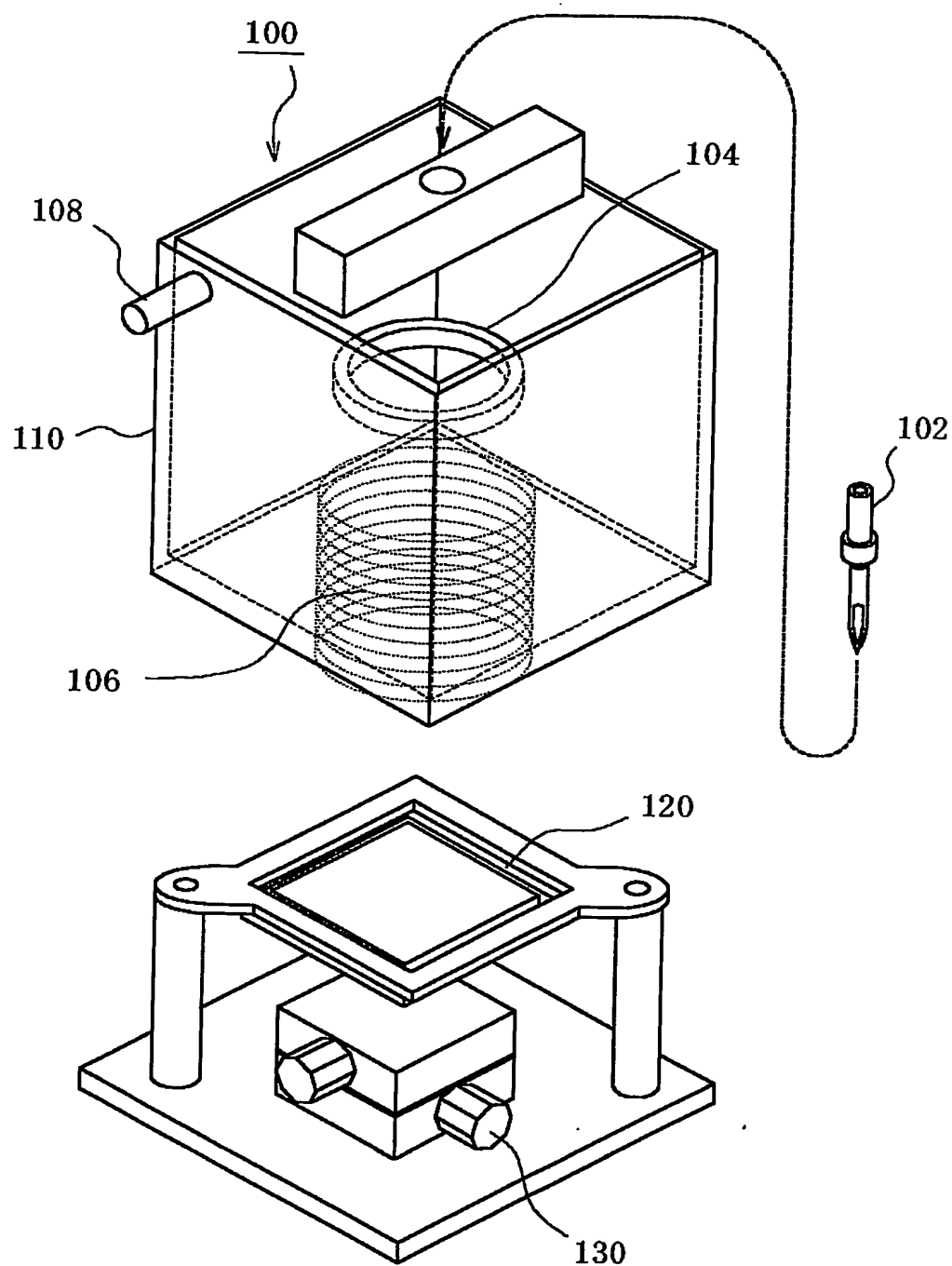
106 シールド
108 乾燥空気流入口
110 ケース
120 導電性サブストレート (被塗物)
130 XYステージ
200 固定化装置
202 キャピラリー
204 a, 204 b, 204 c 加速・収束電極
205 導電性・多孔質コリメータ
220 導電性円柱 (被塗物)
300 固定化装置
302 キャピラリー
303 圧電アクチュエータ
305 コリメータ電極
320 サブストレート
700 固定化装置
710 導電性電極
720 非導電性基板
740 イオン発生器
742 チャージワイヤ
746 送風機
748 対向電極
800 固定化装置
810 導電性電極
820 非導電性基板 (絶縁性素材)
822 絶縁性素材巻取り装置
840 イオン発生器
842 チャージワイヤ
846 送風機

8 4 8 対向電極（メッシュ）

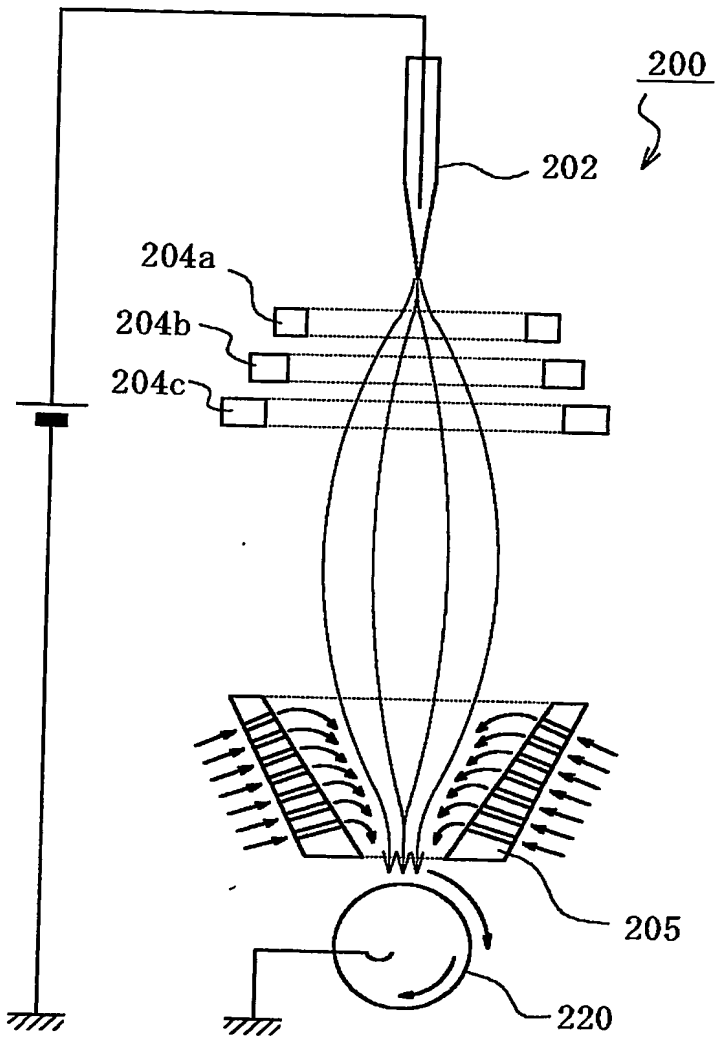
【書類名】

図面

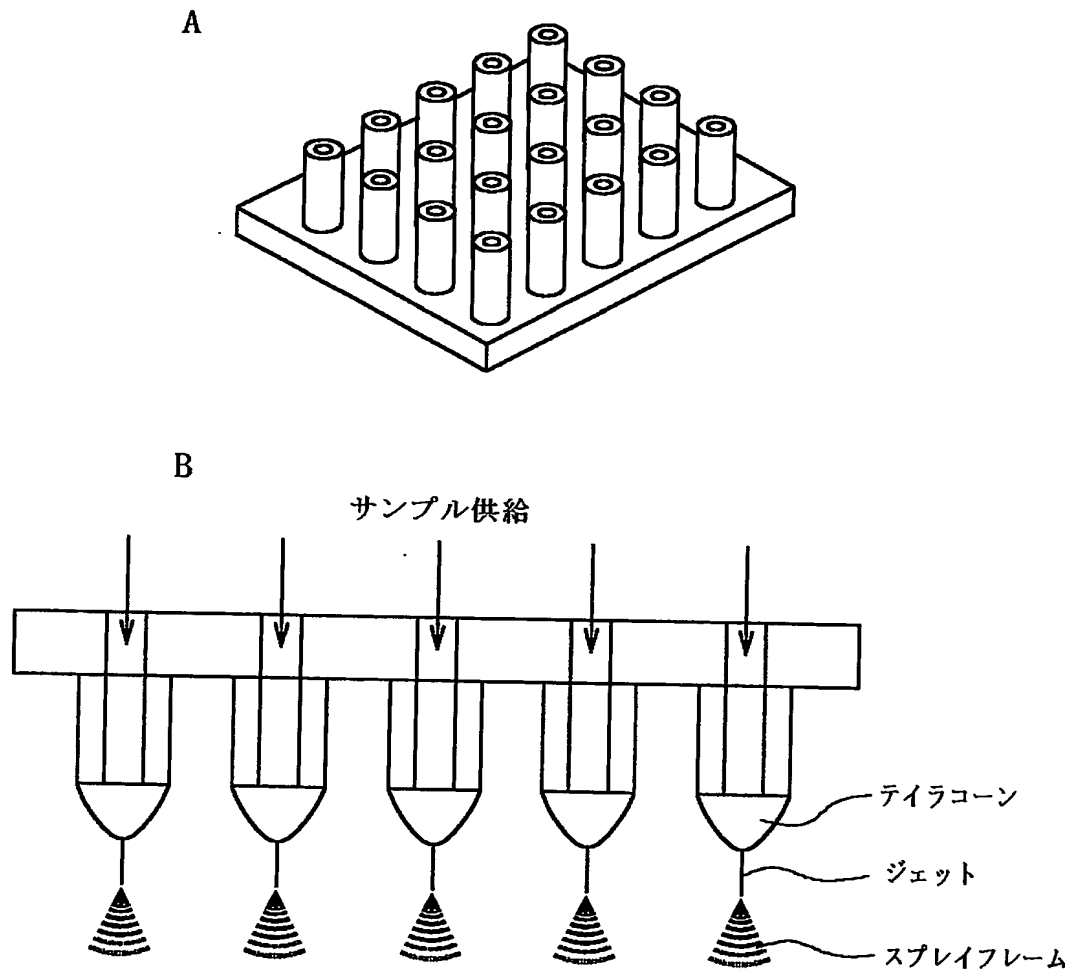
【図 1】



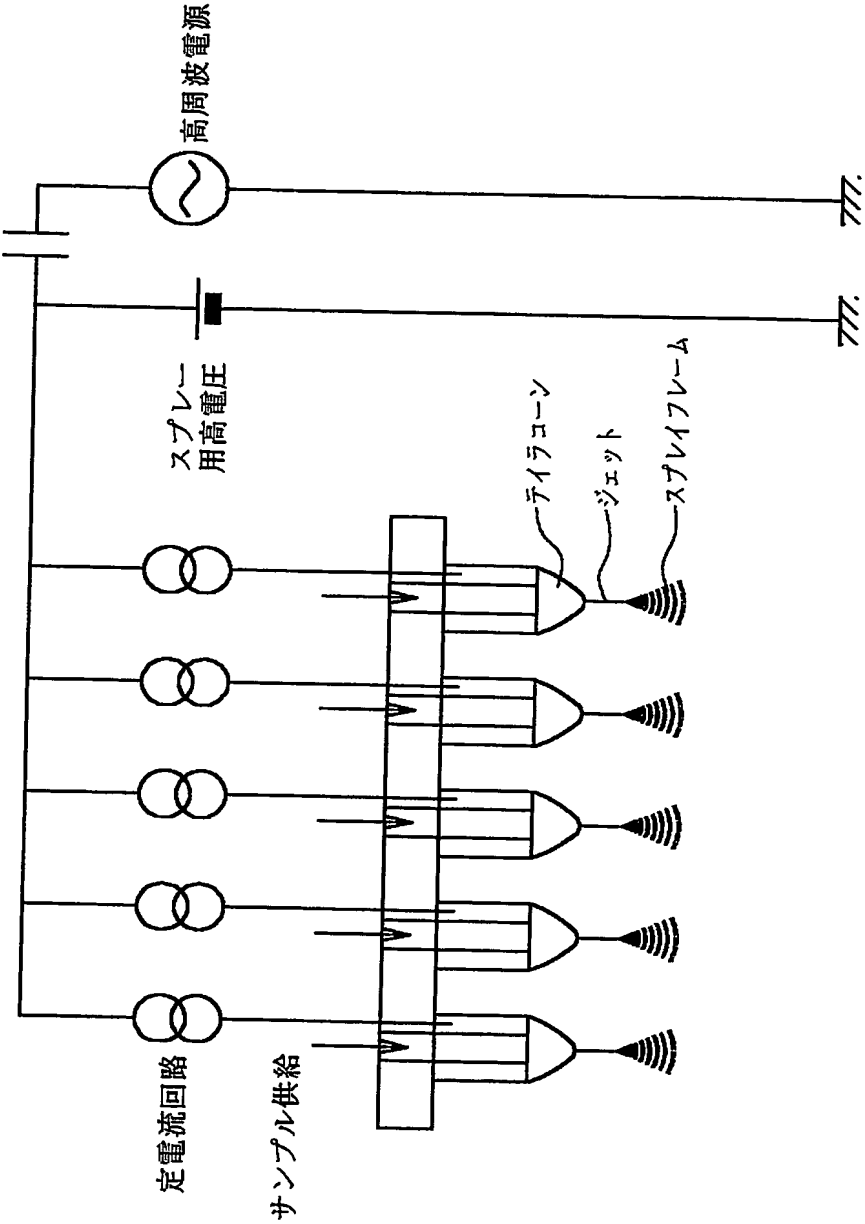
【図 2】



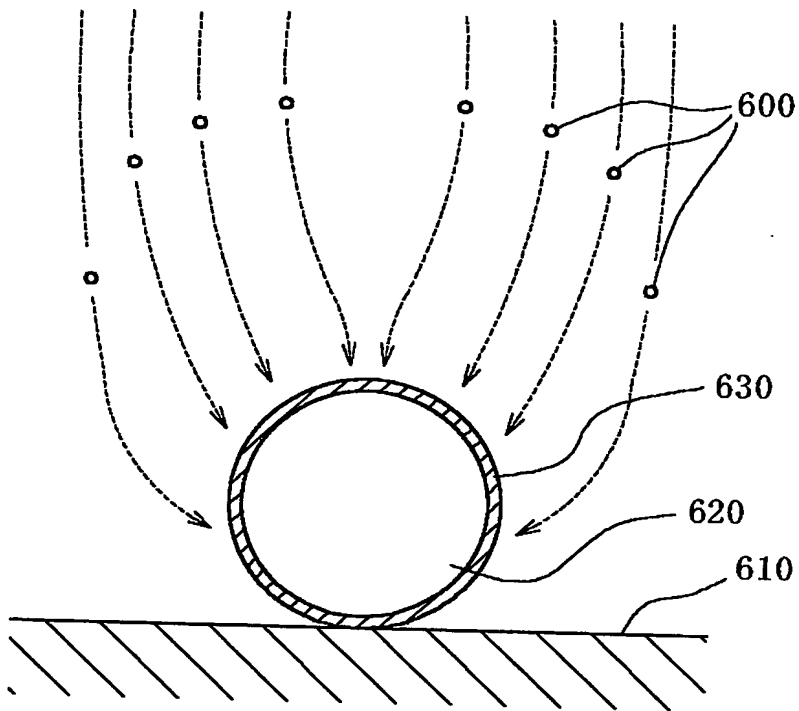
【図 4】



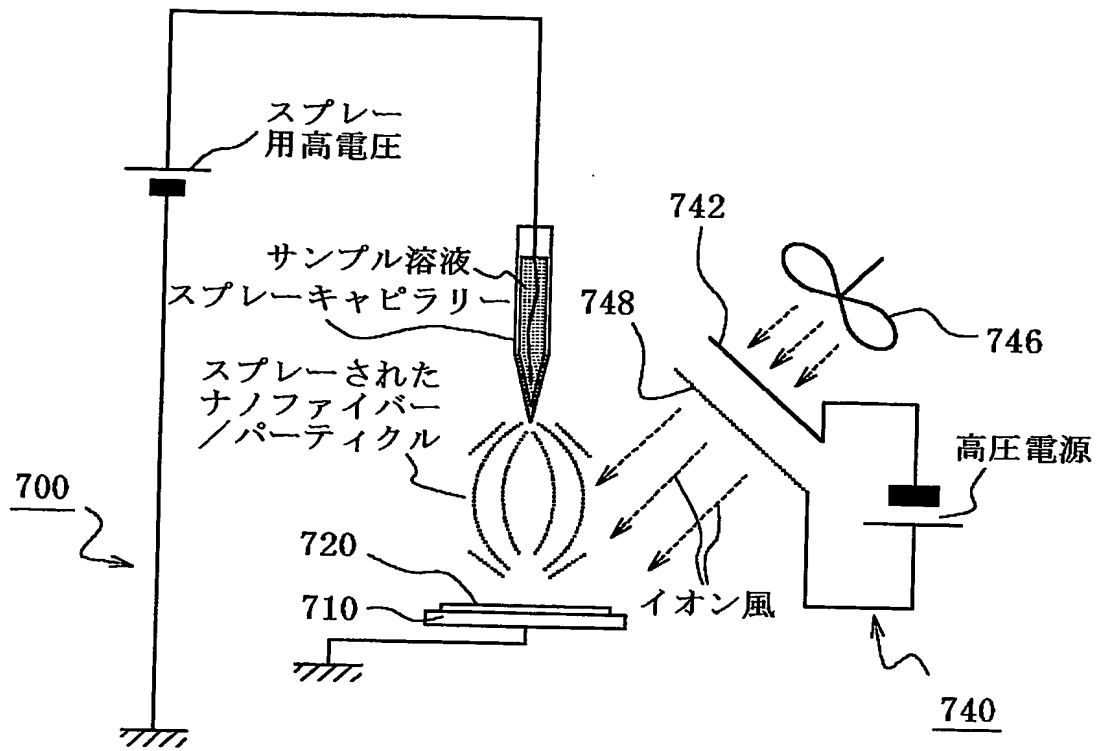
【図 5】



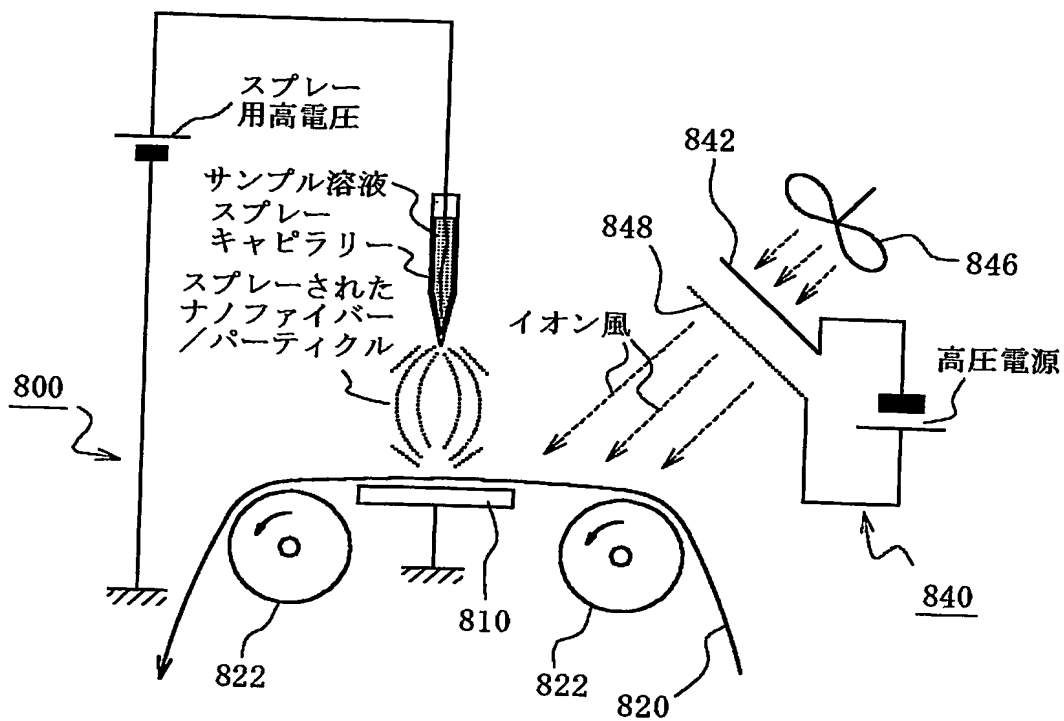
【図 6】



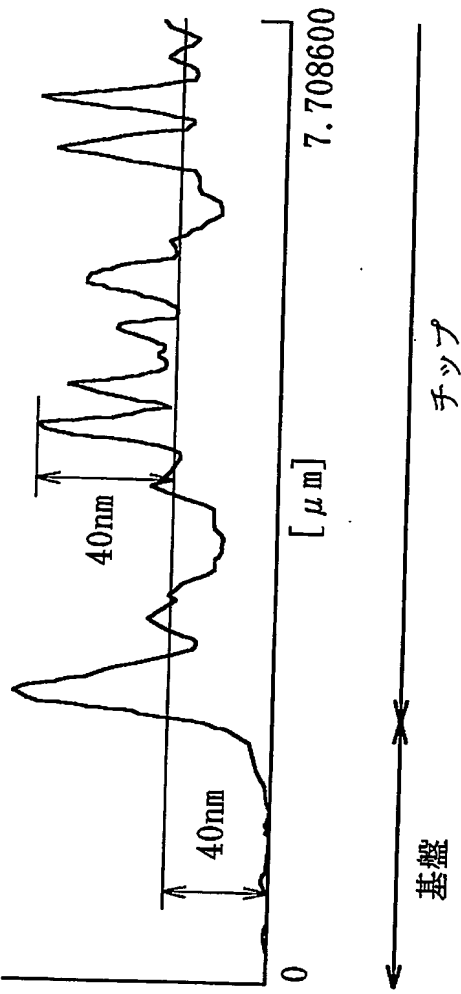
【図 7】



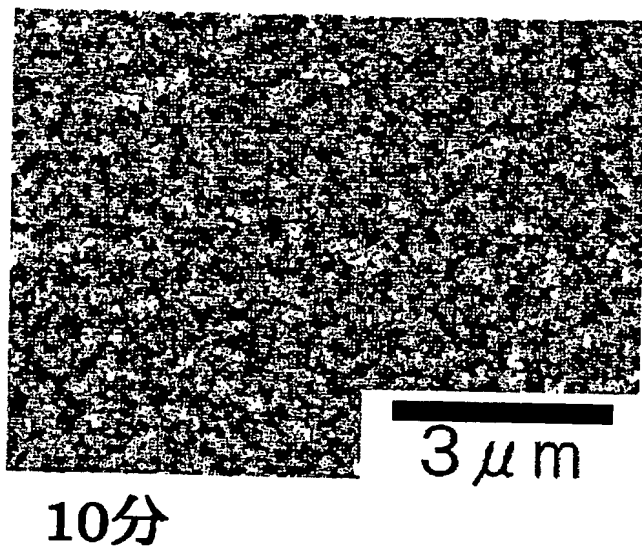
【図 8】



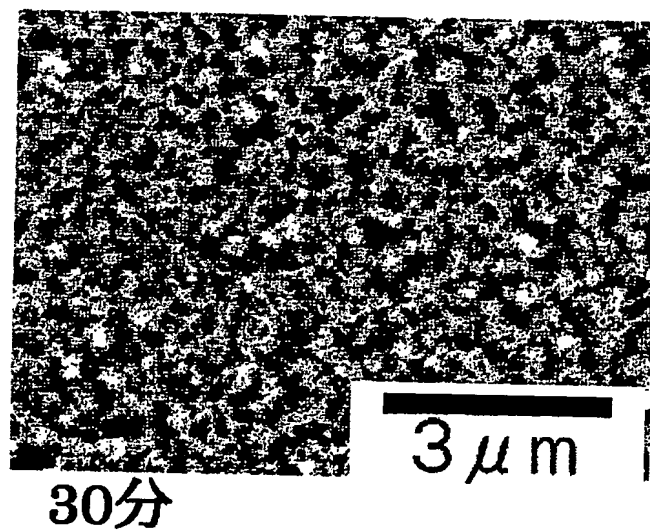
【図 9】



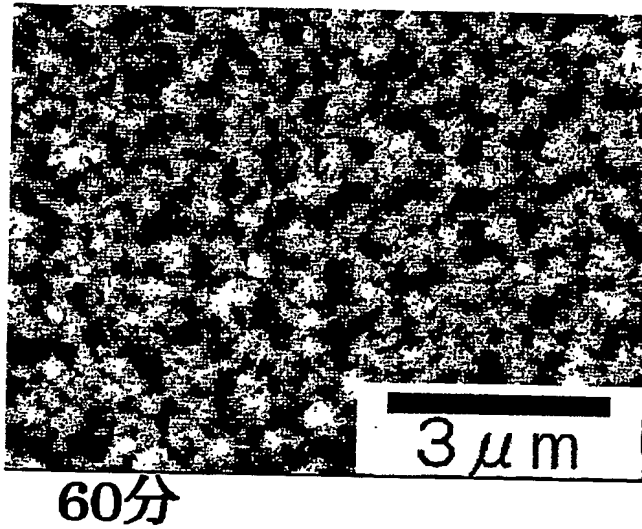
【図 10】



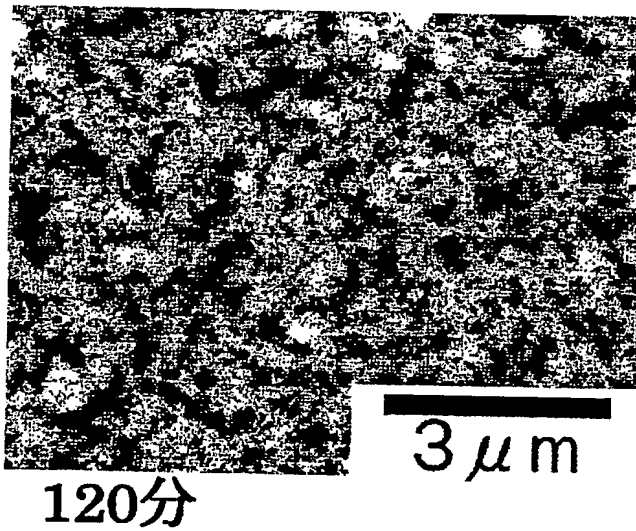
【図 11】



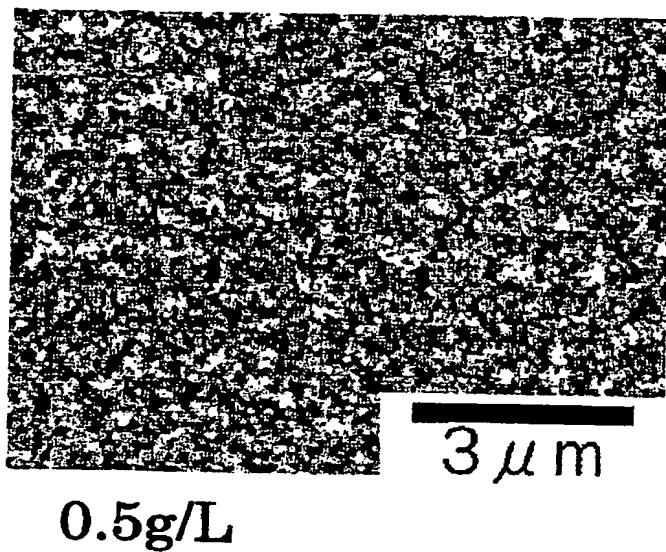
【図 12】



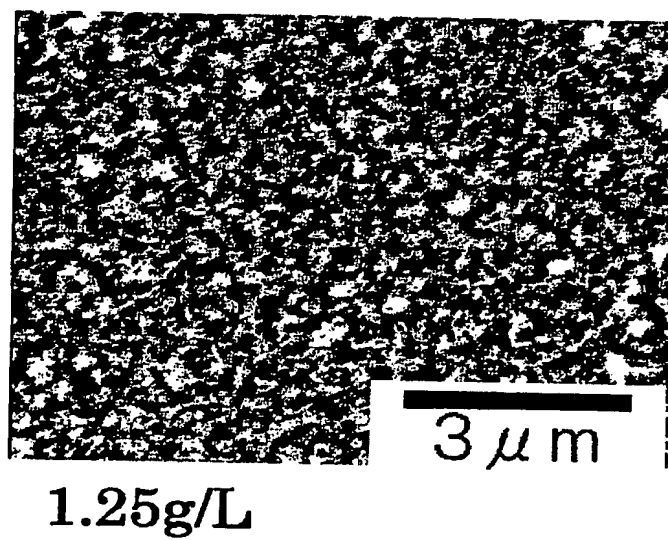
【図 13】



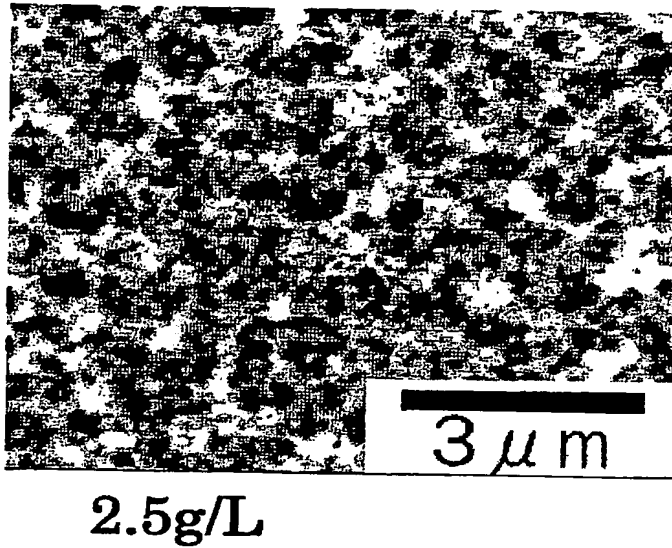
【図 14】



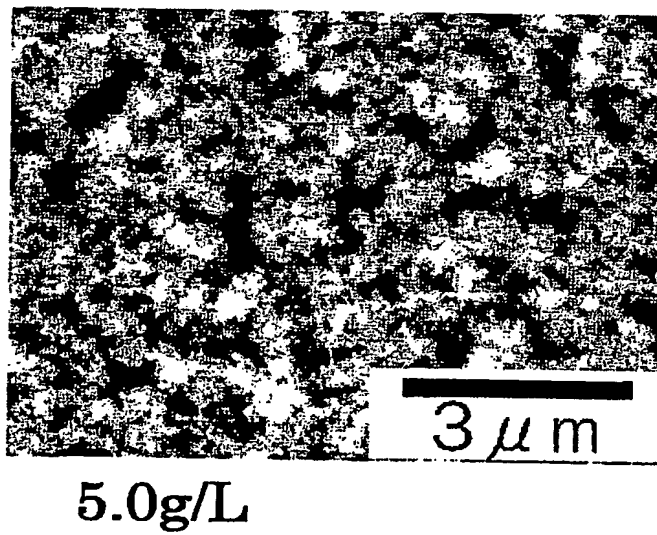
【図 15】



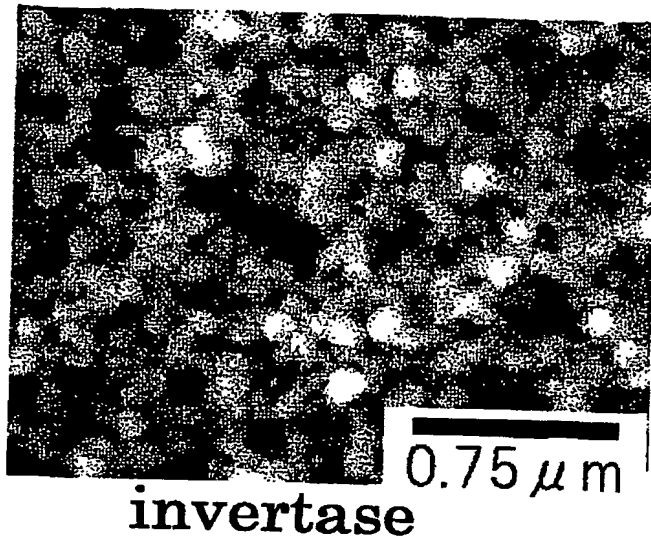
【図 16】



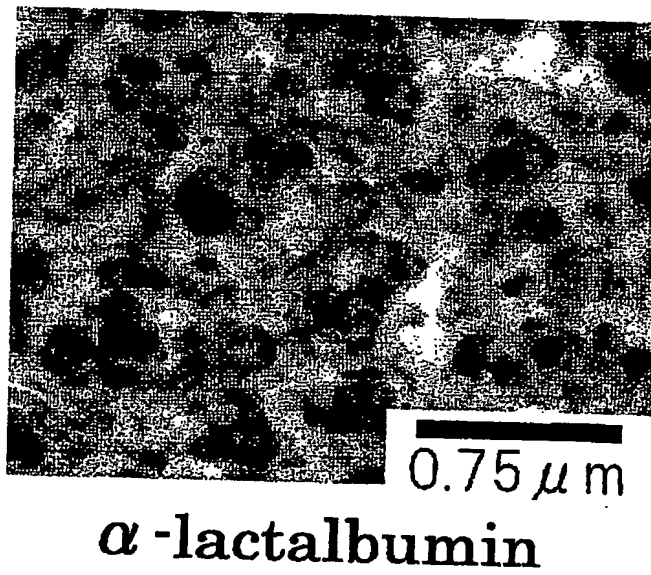
【図 17】



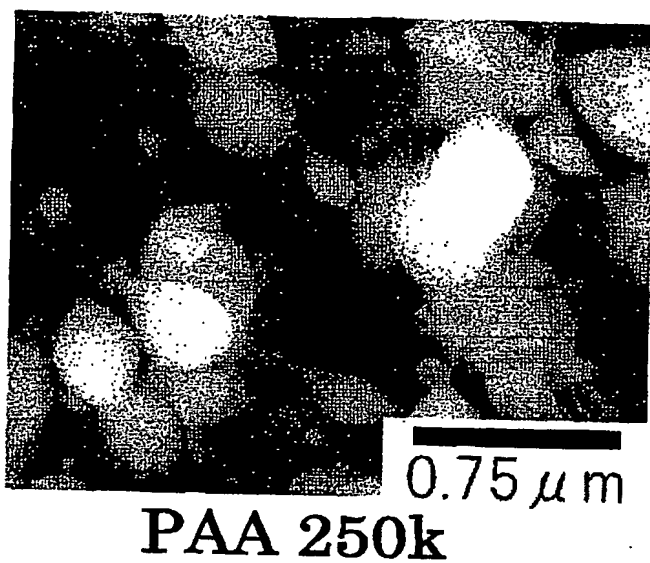
【図 18】



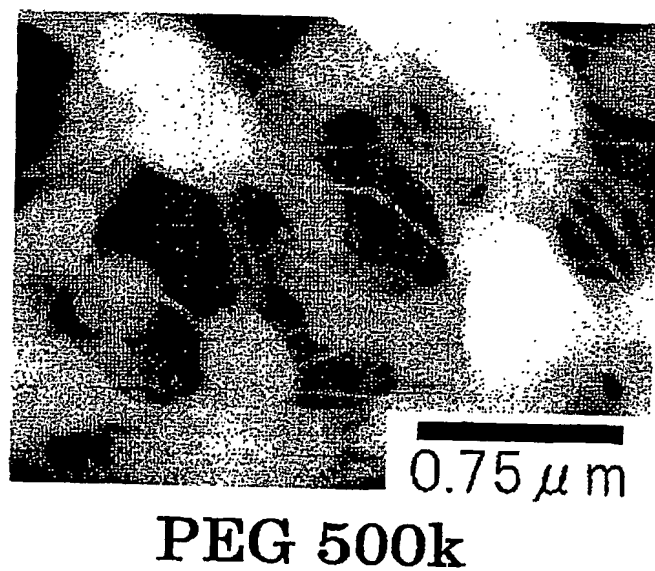
【図 19】



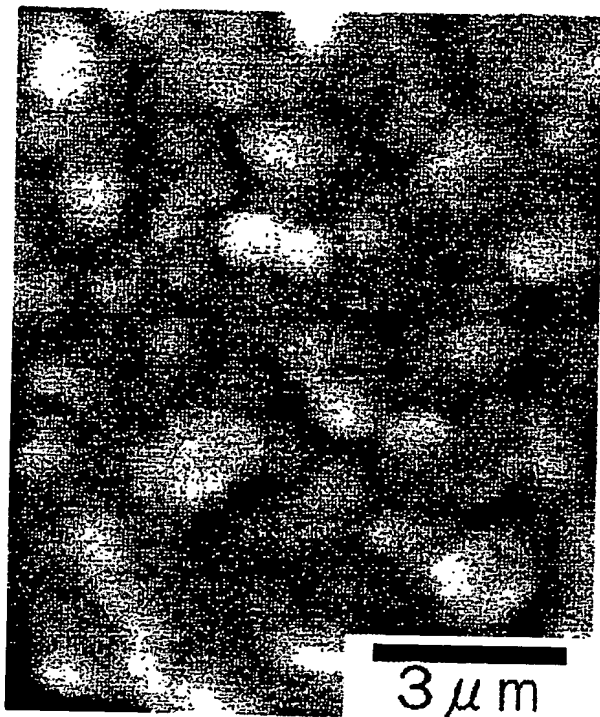
【図 20】



【図 21】

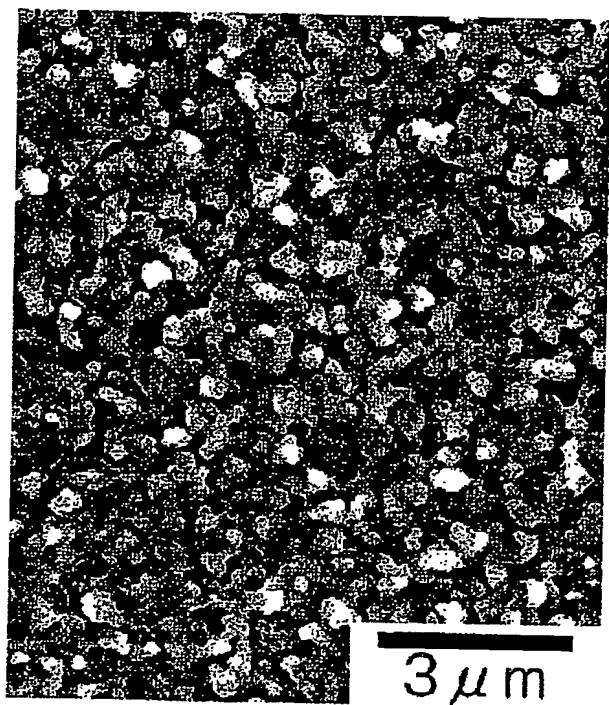


【図 22】



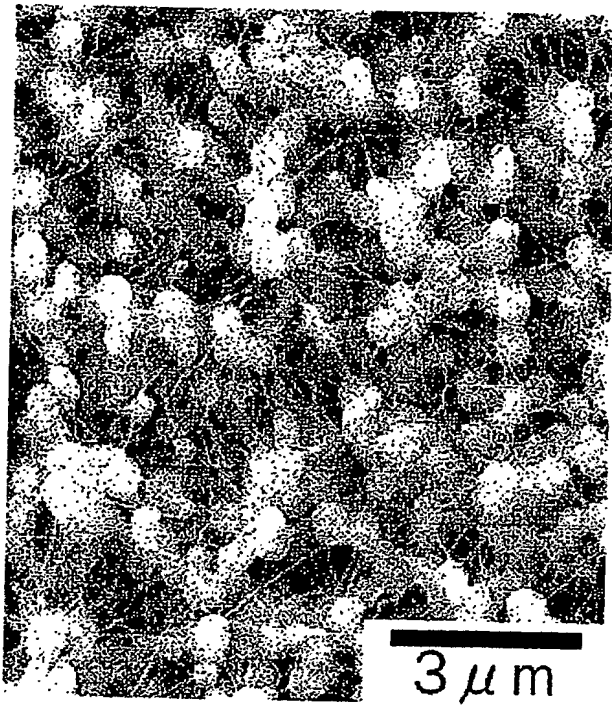
PEG 4k

【図 23】



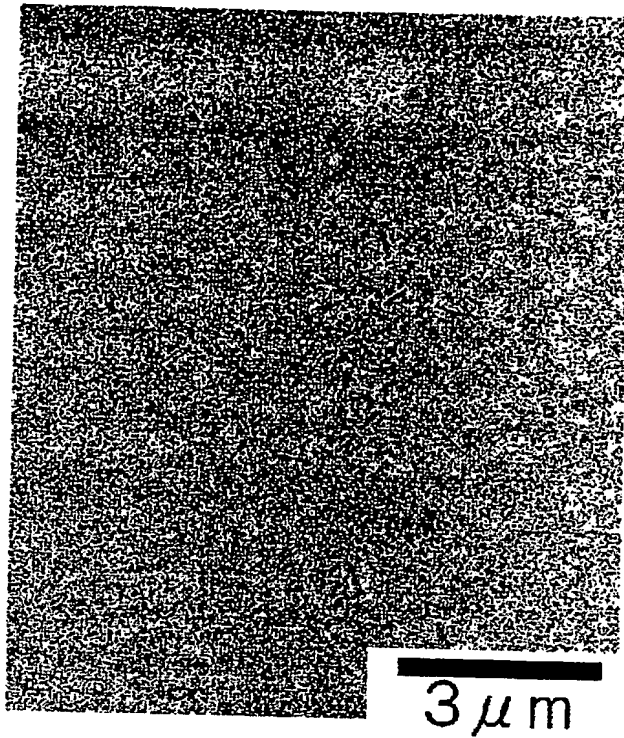
PEG 20k

【図 24】



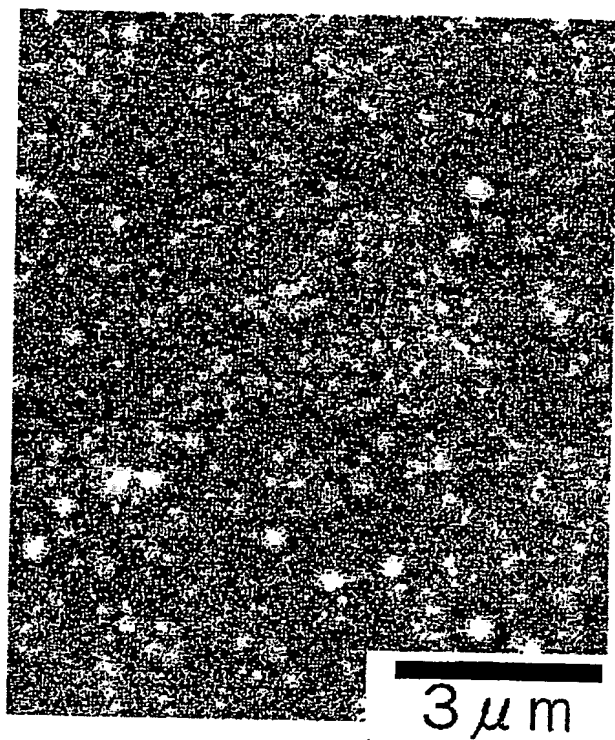
PEG 500k

【図 25】



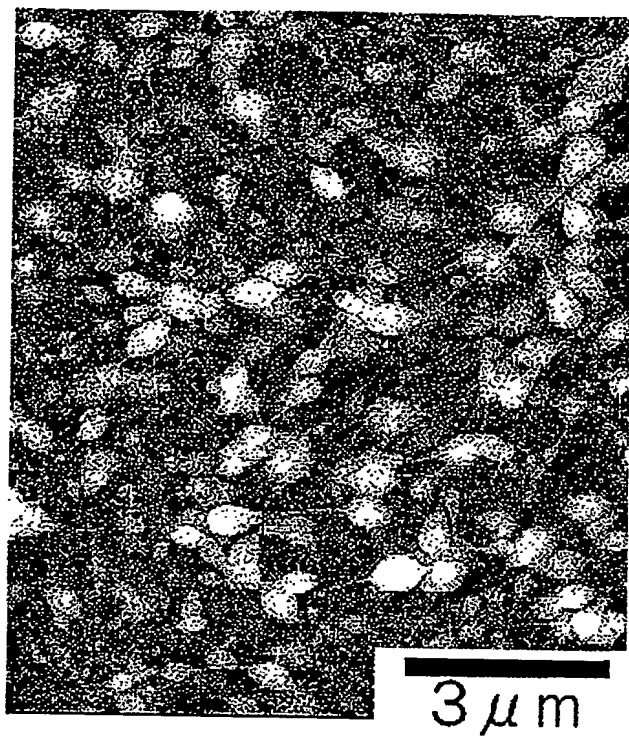
PAA 4k

【図 26】



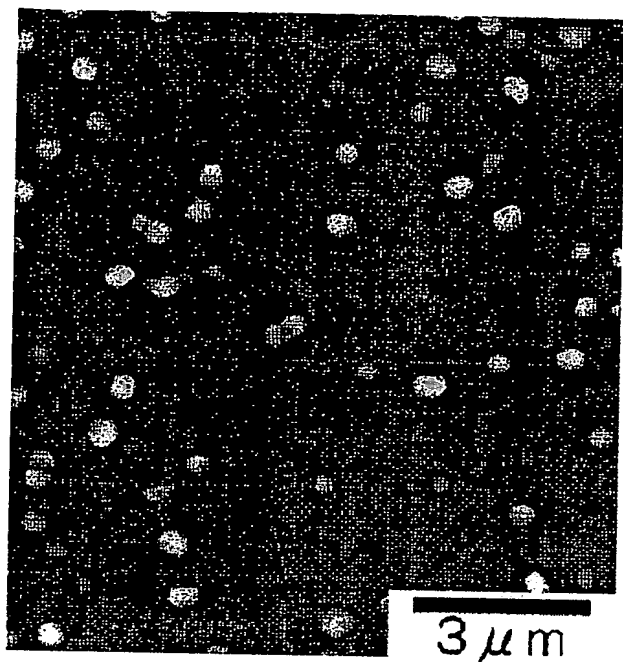
PAA 25k

【図 27】



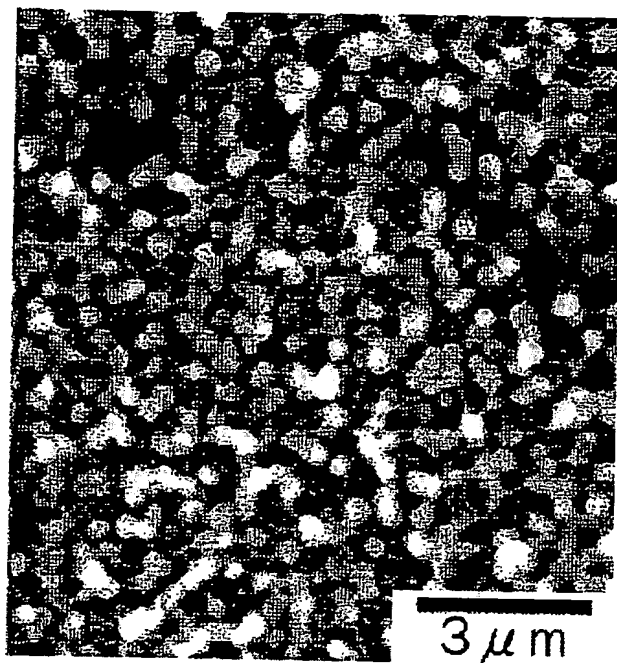
PAA 250k

【図 28】



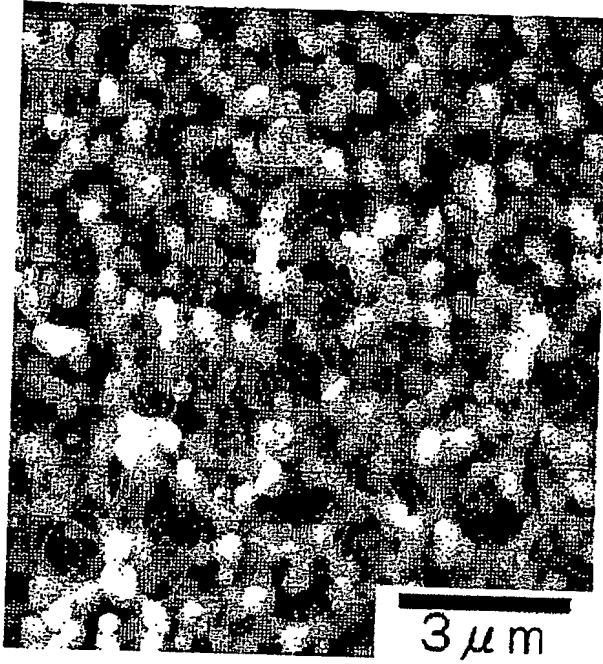
5分

【図 29】



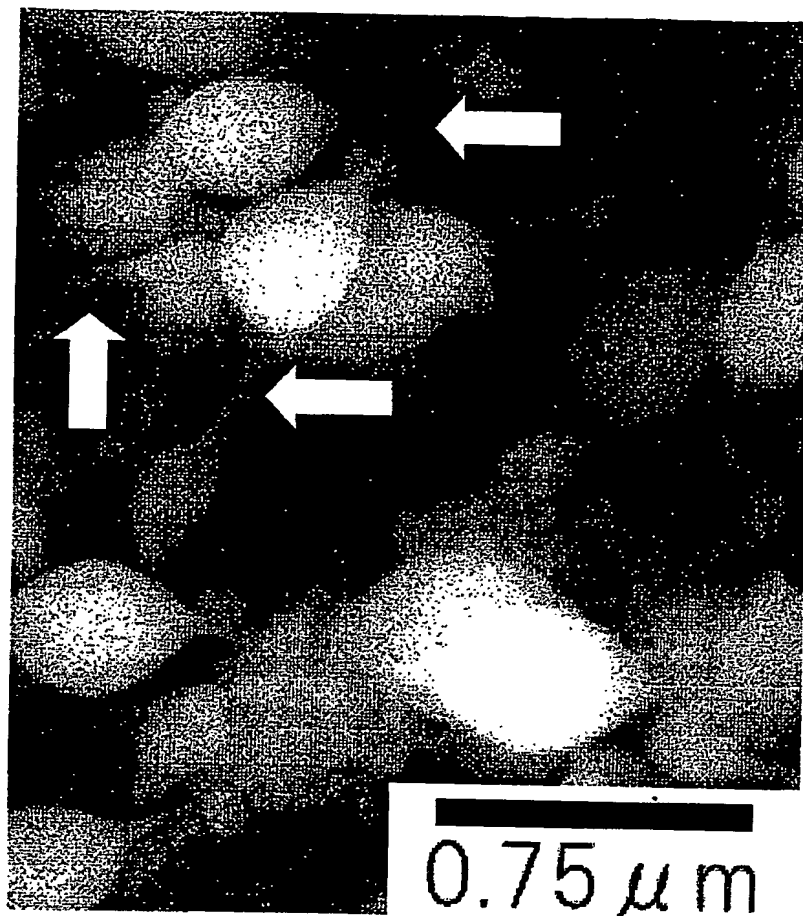
10分

【図 30】



30分

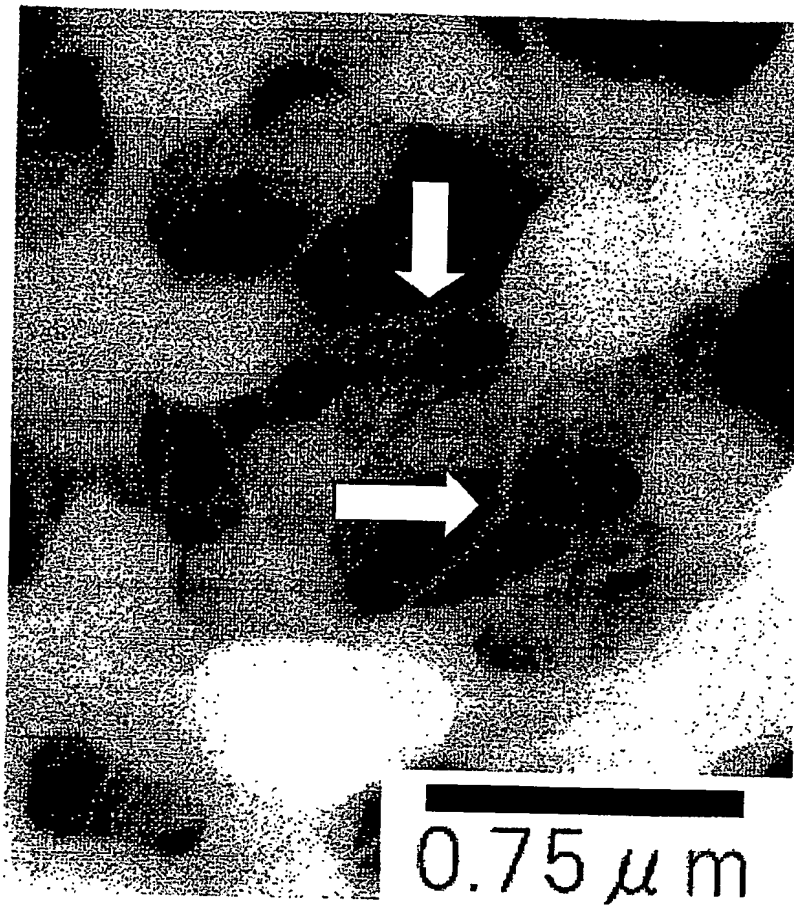
【図 31】



0.75 μm

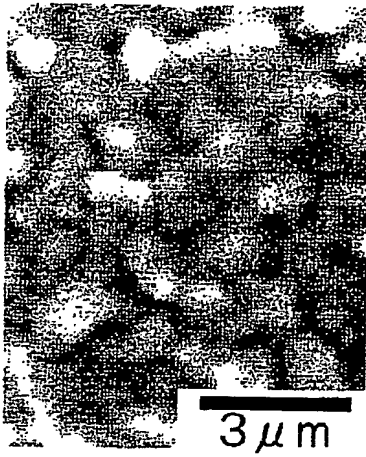
PAA 250k

【図32】



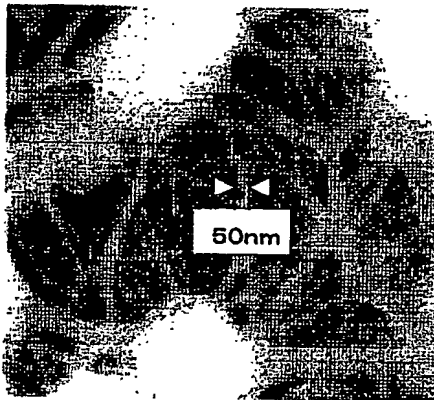
PEG 500k

【図 3 3】



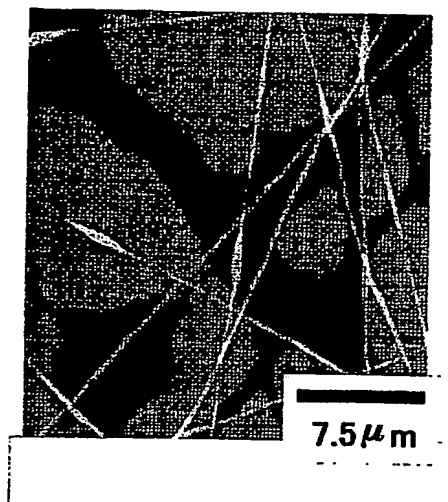
ナノコーティング
(分子量3万)

【図 3 4】



ナノファブリック
(分子量50万・溶液
濃度1g/L)

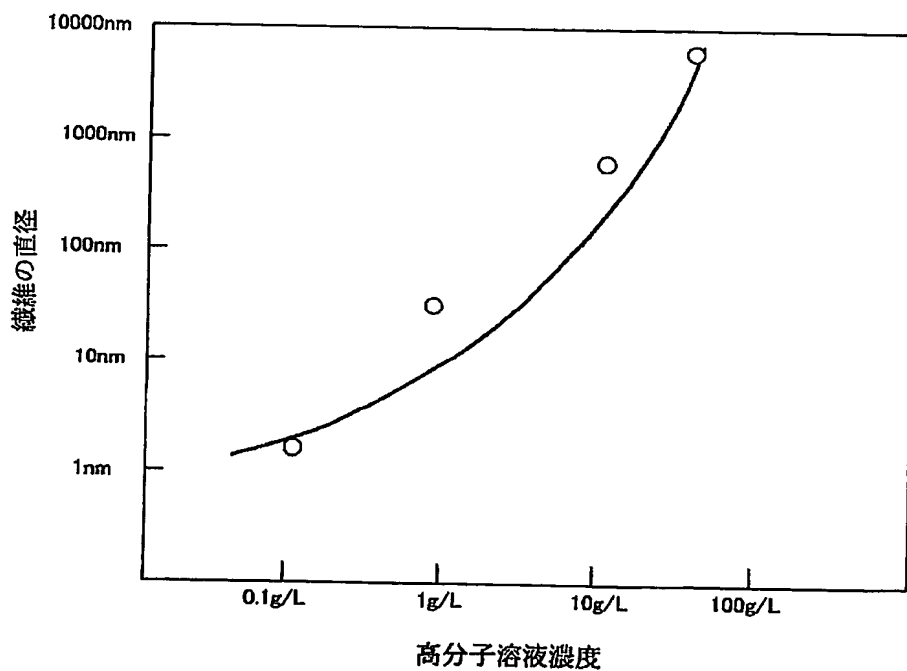
【図 35】



マイクロファブリック

(分子量50万・溶液
濃度20g/L)

【図 36】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質をナノメートルオーダーで固定化する方法を提供する。

【解決手段】 本発明による固定化方法は、少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレisstエツプと、前記エレクトロスプレisstエツプで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に静電気力で固定化する固定化ステップとを含む。

【選択図】 図1

【書類名】	出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】	平成15年12月 1日
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003- 40642
【承継人】	
【識別番号】	503359821
【住所又は居所】	埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
【氏名又は名称】	独立行政法人理化学研究所
【承継人代理人】	
【識別番号】	100075812
【弁理士】	
【氏名又は名称】	吉武 賢次
【提出物件の目録】	
【物件名】	権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】	平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件 にかか一般承継による特許権の移転登録申請書
【物件名】	登記簿謄本 1
【援用の表示】	平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件 にかか一般承継による特許権の移転登録申請書
【物件名】	委任状 1

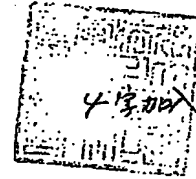
【物件名】

委任状

【添付書類】



委 任 状



私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏
を代理人と定めて下記事項を委任する。

1. ^{954件} 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

以 上

平成 / 5 年 / 1 月 / 3 日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢2番1号
氏名又は名称 独立行政法人 理化学研究所
代 表 者 理事長 野 依 良 治



目録(1)

1. 特願昭63-235737
2. 特願平05-044143
3. 特願平05-127257
4. 特願平05-127258
5. 特願平05-213675
6. 特願平05-306164
7. 特願平05-328611
8. 特願平05-336746
9. 特願平06-035100
10. 特願平06-061792
11. 特願平06-061793
12. 特願平06-069150
13. 特願平06-097098
14. 特願平06-111624
15. 特願平06-121100
16. 特願平06-145908
17. 特願平06-158670
18. 特願平06-158671
19. 特願平06-165751
20. 特願平06-165752
21. 特願平06-181857
22. 特願平06-235742
23. 特願平06-238603
24. 特願平06-244764
25. 特願平06-248486
26. 特願平06-252942
27. 特願平06-268723
28. 特願平06-293933
29. 特願平06-301372
30. 特願平06-323795
31. 特願平06-324490
32. 特願平06-507966 (不刊2002-12420)
33. 特願平07-007185
34. 特願平07-069255
35. 特願平07-082880
36. 特願平07-083142
37. 特願平07-117933
38. 特願平07-133487
39. 特願平07-205141
40. 特願平07-214659
41. 特願平07-217276
42. 特願平07-236185
43. 特願平07-240684
44. 特願平07-249244
45. 特願平07-259922
46. 特願平07-282716
47. 特願平07-302793
48. 特願平07-306004
49. 特願平07-311711
50. 特願平07-311715
51. 特願平07-327372
52. 特願平08-000652
53. 特願平08-026368
54. 特願平08-030850
55. 特願平08-041279
56. 特願平08-045903
57. 特願平08-051604
58. 特願平08-065715
59. 特願平08-070071
60. 特願平08-105667
61. 特願平08-107784
62. 特願平08-116473
63. 特願平08-123475
64. 特願平08-127005
65. 特願平08-131746
66. 特願平08-132846
67. 特願平08-132854
68. 特願平08-142676
69. 特願平08-158078
70. 特願平08-167401
71. 特願平08-196331
72. 特願平08-197050
73. 特願平08-197051
74. 特願平08-211948
75. 特願平08-216506
76. 特願平08-216508
77. 特願平08-222352
78. 特願平08-231066
79. 特願平08-233442
80. 特願平08-236685
81. 特願平08-251410
82. 特願平08-262051
83. 特願平08-302896
84. 特願平08-308335
85. 特願平08-308336
86. 特願平08-311467
87. 特願平08-315093
88. 特願平08-317622
89. 特願平08-320241
90. 特願平08-506395
91. 特願平09-002295
92. 特願平09-010602
93. 特願平09-019968
94. 特願平09-019969
95. 特願平09-019971
96. 特願平09-024890
97. 特願平09-028982
98. 特願平09-046824
99. 特願平09-049254
100. 特願平09-053478

目録(2)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 101. 特願平09-054595 | 151. 特願平10-045434 |
| 102. 特願平09-056654 | 152. 特願平10-049499 |
| 103. 特願平09-057342 | 153. 特願平10-049867 |
| 104. 特願平09-058774 | 154. 特願平10-051489 |
| 105. 特願平09-067611 | 155. 特願平10-051490 |
| 106. 特願平09-074394 | 156. 特願平10-051491 |
| 107. 特願平09-080480 | 157. 特願平10-051492 |
| 108. 特願平09-082965 | 158. 特願平10-051493 |
| 109. 特願平09-091523 | 159. 特願平10-060740 |
| 110. 特願平09-091591 | 160. 特願平10-060741 |
| 111. 特願平09-091694 | 161. 特願平10-061895 |
| 112. 特願平09-096968 | 162. 特願平10-076139 |
| 113. 特願平09-099061 | 163. 特願平10-085207 |
| 114. 特願平09-099109 | 164. 特願平10-085208 |
| 115. 特願平09-104093 | 165. 特願平10-103083 |
| 116. 特願平09-119730 | 166. 特願平10-103115 |
| 117. 特願平09-129068 | 167. 特願平10-103671 |
| 118. 特願平09-134525 | 168. 特願平10-104093 |
| 119. 特願平09-147964 | 169. 特願平10-113493 |
| 120. 特願平09-153664 | 170. 特願平10-116378 |
| 121. 特願平09-159963 | 171. 特願平10-121456 |
| 122. 特願平09-163630 | 172. 特願平10-127520 |
| 123. 特願平09-163631 | 173. 特願平10-136198 |
| 124. 特願平09-171924 | 174. 特願平10-149603 |
| 125. 特願平09-175896 | 175. 特願平10-150494 |
| 126. 特願平09-180423 | 176. 特願平10-151245 |
| 127. 特願平09-189436 | 177. 特願平10-155838 |
| 128. 特願平09-198201 | 178. 特願平10-155841 |
| 129. 特願平09-208866 | 179. 特願平10-156104 |
| 130. 特願平09-221067 | 180. 特願平10-156108 |
| 131. 特願平09-228345 | 181. 特願平10-198313 |
| 132. 特願平09-230870 | 182. 特願平10-200280 |
| 133. 特願平09-253740 | 183. 特願平10-217132 |
| 134. 特願平09-256795 | 184. 特願平10-217180 |
| 135. 特願平09-271782 | 185. 特願平10-222837 |
| 136. 特願平09-291995 | 186. 特願平10-227939 |
| 137. 特願平09-297084 | 187. 特願平10-229591 |
| 138. 特願平09-307627 | 188. 特願平10-232520 |
| 139. 特願平09-308597 | 189. 特願平10-232590 |
| 140. 特願平09-309848 | 190. 特願平10-236009 |
| 141. 特願平09-327140 | 191. 特願平10-237485 |
| 142. 特願平09-327609 | 192. 特願平10-238144 |
| 143. 特願平09-328742 | 193. 特願平10-245293 |
| 144. 特願平09-360327 | 194. 特願平10-250598 |
| 145. 特願平10-002030 | 195. 特願平10-250611 |
| 146. 特願平10-010471 | 196. 特願平10-252128 |
| 147. 特願平10-014152 | 197. 特願平10-260347 |
| 148. 特願平10-015690 | 198. 特願平10-260416 |
| 149. 特願平10-024892 | 199. 特願平10-268791 |
| 150. 特願平10-043335 | 200. 特願平10-269859 |

目録(3)

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 201. 特願平 10-272529 | 251. 特願平 11-135137 |
| 202. 特願平 10-280351 | 252. 特願平 11-135482 |
| 203. 特願平 10-308533 | 253. 特願平 11-143429 |
| 204. 特願平 10-309765 | 254. 特願平 11-144005 |
| 205. 特願平 10-311673 | 255. 特願平 11-147097 |
| 206. 特願平 10-311674 | 256. 特願平 11-151099 |
| 207. 特願平 10-311675 | 257. 特願平 11-166247 |
| 208. 特願平 10-314856 | 258. 特願平 11-173839 |
| 209. 特願平 10-315751 | 259. 特願平 11-179278 |
| 210. 特願平 10-338896 | 260. 特願平 11-186052 |
| 211. 特願平 10-338897 | 281. 特願平 11-193235 |
| 212. 特願平 10-338898 | 262. 特願平 11-224269 |
| 213. 特願平 10-338899 | 283. 特願平 11-225060 |
| 214. 特願平 10-352428 | 264. 特願平 11-225832 |
| 215. 特願平 10-354665 | 265. 特願平 11-225839 |
| 216. 特願平 10-363297 | 266. 特願平 11-226176 |
| 217. 特願平 10-363329 | 267. 特願平 11-234800 |
| 218. 特願平 10-506788 | 268. 特願平 11-240325 |
| 219. 特願平 10-532832 | 269. 特願平 11-240910 |
| 220. 特願平 10-535583 | 270. 特願平 11-241737 |
| 221. 特願平 11-008183 | 271. 特願平 11-242438 |
| 222. 特願平 11-013380 | 272. 特願平 11-242490 |
| 223. 特願平 11-015176 | 273. 特願平 11-253851 |
| 224. 特願平 11-031724 | 274. 特願平 11-260947 |
| 225. 特願平 11-035776 | 275. 特願平 11-277759 |
| 226. 特願平 11-046372 | 276. 特願平 11-278976 |
| 227. 特願平 11-055835 | 277. 特願平 11-279324 |
| 228. 特願平 11-055867 | 278. 特願平 11-281632 |
| 229. 特願平 11-055930 | 279. 特願平 11-303976 |
| 230. 特願平 11-056957 | 280. 特願平 11-309616 |
| 231. 特願平 11-057381 | 281. 特願平 11-315036 |
| 232. 特願平 11-057749 | 282. 特願平 11-321282 |
| 233. 特願平 11-058103 | 283. 特願平 11-336079 |
| 234. 特願平 11-061079 | 284. 特願平 11-346467 |
| 235. 特願平 11-061080 | 285. 特願平 11-354563 |
| 236. 特願平 11-064193 | 286. 特願平 11-360274 |
| 237. 特願平 11-064372 | 287. 特願平 11-365899 |
| 238. 特願平 11-064506 | 288. 特願平 11-373483 |
| 239. 特願平 11-065136 | 289. 特願平 11-510791 |
| 240. 特願平 11-074385 | 290. 特願平 11-515324 |
| 241. 特願平 11-081225 | 291. 特願 2000-001783 |
| 242. 特願平 11-090383 | 292. 特願 2000-005221 |
| 243. 特願平 11-091875 | 293. 特願 2000-009363 |
| 244. 特願平 11-103231 | 294. 特願 2000-010516 |
| 245. 特願平 11-104509 | 295. 特願 2000-011147 |
| 246. 特願平 11-106920 | 296. 特願 2000-011623 |
| 247. 特願平 11-124187 | 297. 特願 2000-016518 |
| 248. 特願平 11-130771 | 298. 特願 2000-016622 |
| 249. 特願平 11-130814 | 299. 特願 2000-017112 |
| 250. 特願平 11-130815 | 300. 特願 2000-018612 |

目 録 (4)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 301. 特願 2000-019195 | 351. 特願 2000-141763 |
| 302. 特願 2000-019528 | 352. 特願 2000-148843 |
| 303. 特願 2000-020067 | 353. 特願 2000-152455 |
| 304. 特願 2000-030321 | 354. 特願 2000-152469 |
| 305. 特願 2000-034109 | 355. 特願 2000-154484 |
| 306. 特願 2000-039082 | 356. 特願 2000-161895 |
| 307. 特願 2000-040355 | 357. 特願 2000-163122 |
| 308. 特願 2000-041927 | 358. 特願 2000-164584 |
| 309. 特願 2000-041929 | 359. 特願 2000-179723 |
| 310. 特願 2000-045318 | 360. 特願 2000-181281 |
| 311. 特願 2000-045855 | 361. 特願 2000-184259 |
| 312. 特願 2000-051488 | 362. 特願 2000-184295 |
| 313. 特願 2000-051650 | 363. 特願 2000-191007 |
| 314. 特願 2000-052040 | 364. 特願 2000-191265 |
| 315. 特願 2000-053707 | 365. 特願 2000-192332 |
| 316. 特願 2000-054949 | 366. 特願 2000-193817 |
| 317. 特願 2000-056093 | 367. 特願 2000-195384 |
| 318. 特願 2000-056879 | 368. 特願 2000-196991 |
| 319. 特願 2000-057564 | 369. 特願 2000-197022 |
| 320. 特願 2000-057565 | 370. 特願 2000-202801 |
| 321. 特願 2000-057566 | 371. 特願 2000-216457 |
| 322. 特願 2000-058133 | 372. 特願 2000-223714 |
| 323. 特願 2000-058282 | 373. 特願 2000-224970 |
| 324. 特願 2000-062316 | 374. 特願 2000-225486 |
| 325. 特願 2000-064142 | 375. 特願 2000-225864 |
| 326. 特願 2000-064209 | 376. 特願 2000-225978 |
| 327. 特願 2000-071119 | 377. 特願 2000-226361 |
| 328. 特願 2000-076122 | 378. 特願 2000-229191 |
| 329. 特願 2000-085874 | 379. 特願 2000-230551 |
| 330. 特願 2000-089078 | 380. 特願 2000-237165 |
| 331. 特願 2000-092693 | 381. 特願 2000-237166 |
| 332. 特願 2000-100395 | 382. 特願 2000-237533 |
| 333. 特願 2000-105139 | 383. 特願 2000-246309 |
| 334. 特願 2000-105917 | 384. 特願 2000-248331 |
| 335. 特願 2000-107160 | 385. 特願 2000-249232 |
| 336. 特願 2000-108409 | 386. 特願 2000-256149 |
| 337. 特願 2000-109638 | 387. 特願 2000-257080 |
| 338. 特願 2000-109954 | 388. 特願 2000-257083 |
| 339. 特願 2000-118361 | 389. 特願 2000-260030 |
| 340. 特願 2000-120874 | 390. 特願 2000-261233 |
| 341. 特願 2000-123634 | 391. 特願 2000-264743 |
| 342. 特願 2000-128431 | 392. 特願 2000-265344 |
| 343. 特願 2000-131049 | 393. 特願 2000-278502 |
| 344. 特願 2000-131050 | 394. 特願 2000-279557 |
| 345. 特願 2000-131745 | 395. 特願 2000-292422 |
| 346. 特願 2000-134427 | 396. 特願 2000-292832 |
| 347. 特願 2000-136551 | 397. 特願 2000-299812 |
| 348. 特願 2000-136572 | 398. 特願 2000-307464 |
| 349. 特願 2000-138977 | 399. 特願 2000-308248 |
| 350. 特願 2000-141566 | 400. 特願 2000-309581 |

目録(5)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 401. 特願 2000-319775 | 451. 特願 2001-071435 |
| 402. 特願 2000-322056 | 452. 特願 2001-072650 |
| 403. 特願 2000-333311 | 453. 特願 2001-072668 |
| 404. 特願 2000-334686 | 454. 特願 2001-072963 |
| 405. 特願 2000-334969 | 455. 特願 2001-073028 |
| 406. 特願 2000-343912 | 456. 特願 2001-074964 |
| 407. 特願 2000-347398 | 457. 特願 2001-074965 |
| 408. 特願 2000-347865 | 458. 特願 2001-077257 |
| 409. 特願 2000-358121 | 459. 特願 2001-078671 |
| 410. 特願 2000-368566 | 460. 特願 2001-084173 |
| 411. 特願 2000-374626 | 461. 特願 2001-089541 |
| 412. 特願 2000-375090 | 462. 特願 2001-091911 |
| 413. 特願 2000-378421 | 463. 特願 2001-092337 |
| 414. 特願 2000-378942 | 464. 特願 2001-116171 |
| 415. 特願 2000-378950 | 465. 特願 2001-124294 |
| 416. 特願 2000-384771 | 466. 特願 2001-124452 |
| 417. 特願 2000-387016 | 467. 特願 2001-127575 |
| 418. 特願 2000-394815 | 468. 特願 2001-127576 |
| 419. 特願 2000-396445 | 469. 特願 2001-135357 |
| 420. 特願 2000-399940 | 470. 特願 2001-137087 |
| 421. 特願 2000-400336 | 471. 特願 2001-138103 |
| 422. 特願 2000-401110 | 472. 特願 2001-142583 |
| 423. 特願 2000-401245 | 473. 特願 2001-147081 |
| 424. 特願 2000-401258 | 474. 特願 2001-152364 |
| 425. 特願 2000-503838 | 475. 特願 2001-152379 |
| 426. 特願 2000-571733 | 476. 特願 2001-153447 |
| 427. 特願 2000-571943 | 477. 特願 2001-155572 |
| 428. 特願 2000-602588 | 478. 特願 2001-163740 |
| 429. 特願 2000-602900 | 479. 特願 2001-164819 |
| 430. 特願 2000-618709 | 480. 特願 2001-164997 |
| 431. 特願 2001-003476 | 481. 特願 2001-165133 |
| 432. 特願 2001-005815 | 482. 特願 2001-167910 |
| 433. 特願 2001-007979 | 483. 特願 2001-168784 |
| 434. 特願 2001-016626 | 484. 特願 2001-171705 |
| 435. 特願 2001-025030 | 485. 特願 2001-173331 |
| 436. 特願 2001-037141 | 486. 特願 2001-174421 |
| 437. 特願 2001-037147 | 487. 特願 2001-174553 |
| 438. 特願 2001-042501 | 488. 特願 2001-175898 |
| 439. 特願 2001-044933 | 489. 特願 2001-178169 |
| 440. 特願 2001-047762 | 490. 特願 2001-179858 |
| 441. 特願 2001-050646 | 491. 特願 2001-180552 |
| 442. 特願 2001-053550 | 492. 特願 2001-180554 |
| 443. 特願 2001-054717 | 493. 特願 2001-187735 |
| 444. 特願 2001-059115 | 494. 特願 2001-197185 |
| 445. 特願 2001-059892 | 495. 特願 2001-197897 |
| 446. 特願 2001-060848 | 496. 特願 2001-200854 |
| 447. 特願 2001-062703 | 497. 特願 2001-201356 |
| 448. 特願 2001-065799 | 498. 特願 2001-202971 |
| 449. 特願 2001-065917 | 499. 特願 2001-203089 |
| 450. 特願 2001-068285 | 500. 特願 2001-206505 |

目録(6)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 501. 特願2001-206522 | 551. 特願2001-325367 |
| 502. 特願2001-206523 | 552. 特願2001-326872 |
| 503. 特願2001-209305 | 553. 特願2001-327853 |
| 504. 特願2001-212947 | 554. 特願2001-329023 |
| 505. 特願2001-216505 | 555. 特願2001-332168 |
| 506. 特願2001-220219 | 556. 特願2001-337467 |
| 507. 特願2001-226176 | 557. 特願2001-339396 |
| 508. 特願2001-228287 | 558. 特願2001-339593 |
| 509. 特願2001-228374 | 559. 特願2001-346035 |
| 510. 特願2001-235412 | 560. 特願2001-347316 |
| 511. 特願2001-235747 | 561. 特願2001-347637 |
| 512. 特願2001-238951 | 562. 特願2001-349614 |
| 513. 特願2001-241023 | 563. 特願2001-351730 |
| 514. 特願2001-243930 | 564. 特願2001-352189 |
| 515. 特願2001-246642 | 565. 特願2001-353038 |
| 516. 特願2001-249976 | 566. 特願2001-358446 |
| 517. 特願2001-254377 | 567. 特願2001-358581 |
| 518. 特願2001-254378 | 568. 特願2001-359710 |
| 519. 特願2001-255589 | 569. 特願2001-374928 |
| 520. 特願2001-256576 | 570. 特願2001-376591 |
| 521. 特願2001-257188 | 571. 特願2001-378757 |
| 522. 特願2001-261158 | 572. 特願2001-380473 |
| 523. 特願2001-266004 | 573. 特願2001-382537 |
| 524. 特願2001-266069 | 574. 特願2001-382539 |
| 525. 特願2001-266454 | 575. 特願2001-382599 |
| 526. 特願2001-267194 | 576. 特願2001-385258 |
| 527. 特願2001-267379 | 577. 特願2001-385512 |
| 528. 特願2001-267863 | 578. 特願2001-385513 |
| 529. 特願2001-272977 | 579. 特願2001-385538 |
| 530. 特願2001-273964 | 580. 特願2001-388116 |
| 531. 特願2001-276053 | 581. 特願2001-390122 |
| 532. 特願2001-279406 | 582. 特願2001-392087 |
| 533. 特願2001-280319 | 583. 特願2001-392088 |
| 534. 特願2001-285145 | 584. 特願2001-395196 |
| 535. 特願2001-291059 | 585. 特願2001-396120 |
| 536. 特願2001-292223 | 586. 特願2001-397762 |
| 537. 特願2001-292224 | 587. 特願2001-397998 |
| 538. 特願2001-293000 | 588. 特願2001-401139 |
| 539. 特願2001-293054 | 589. 特願2001-515803 |
| 540. 特願2001-293936 | 590. 特願2001-523852 |
| 541. 特願2001-294013 | 591. 特願2001-557672 |
| 542. 特願2001-298140 | 592. 特願2002-000993 |
| 543. 特願2001-298402 | 593. 特願2002-005746 |
| 544. 特願2001-307340 | 594. 特願2002-010344 |
| 545. 特願2001-309501 | 595. 特願2002-011558 |
| 546. 特願2001-309508 | 596. 特願2002-019752 |
| 547. 特願2001-309984 | 597. 特願2002-020329 |
| 548. 特願2001-310554 | 598. 特願2002-022499 |
| 549. 特願2001-313430 | 599. 特願2002-028046 |
| 550. 特願2001-319360 | 600. 特願2002-028109 |

目録(7)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 601. 特願2002-040151 | 651. 特願2002-162157 |
| 602. 特願2002-042829 | 652. 特願2002-162211 |
| 603. 特願2002-044340 | 653. 特願2002-162365 |
| 604. 特願2002-044640 | 654. 特願2002-167759 |
| 605. 特願2002-046188 | 655. 特願2002-170068 |
| 606. 特願2002-047799 | 656. 特願2002-170902 |
| 607. 特願2002-053190 | 657. 特願2002-176435 |
| 608. 特願2002-053575 | 658. 特願2002-176583 |
| 609. 特願2002-055272 | 659. 特願2002-183722 |
| 610. 特願2002-057253 | 660. 特願2002-185966 |
| 611. 特願2002-057565 | 661. 特願2002-187362 |
| 612. 特願2002-057935 | 662. 特願2002-187957 |
| 613. 特願2002-057963 | 663. 特願2002-188281 |
| 614. 特願2002-066249 | 664. 特願2002-189265 |
| 615. 特願2002-070624 | 665. 特願2002-194627 |
| 616. 特願2002-070987 | 666. 特願2002-197812 |
| 617. 特願2002-071924 | 667. 特願2002-201443 |
| 618. 特願2002-074902 | 668. 特願2002-201575 |
| 619. 特願2002-078164 | 669. 特願2002-202118 |
| 620. 特願2002-081467 | 670. 特願2002-205814 |
| 621. 特願2002-081502 | 671. 特願2002-205825 |
| 622. 特願2002-083081 | 672. 特願2002-217714 |
| 623. 特願2002-084139 | 673. 特願2002-221188 |
| 624. 特願2002-085017 | 674. 特願2002-225469 |
| 625. 特願2002-087342 | 675. 特願2002-225724 |
| 626. 特願2002-094681 | 676. 特願2002-226859 |
| 627. 特願2002-095132 | 677. 特願2002-227286 |
| 628. 特願2002-095389 | 678. 特願2002-229686 |
| 629. 特願2002-100431 | 679. 特願2002-230562 |
| 630. 特願2002-106561 | 680. 特願2002-235294 |
| 631. 特願2002-119320 | 681. 特願2002-235737 |
| 632. 特願2002-120371 | 682. 特願2002-236838 |
| 633. 特願2002-123347 | 683. 特願2002-237058 |
| 634. 特願2002-128854 | 684. 特願2002-237092 |
| 635. 特願2002-133717 | 685. 特願2002-248946 |
| 636. 特願2002-133749 | 686. 特願2002-253322 |
| 637. 特願2002-134313 | 687. 特願2002-253689 |
| 638. 特願2002-141187 | 688. 特願2002-253697 |
| 639. 特願2002-141438 | 689. 特願2002-254096 |
| 640. 特願2002-142260 | 690. 特願2002-257924 |
| 641. 特願2002-149471 | 691. 特願2002-260788 |
| 642. 特願2002-149931 | 692. 特願2002-261499 |
| 643. 特願2002-150541 | 693. 特願2002-264969 |
| 644. 特願2002-154688 | 694. 特願2002-267114 |
| 645. 特願2002-154695 | 695. 特願2002-268987 |
| 646. 特願2002-154823 | 696. 特願2002-270917 |
| 647. 特願2002-158237 | 697. 特願2002-271375 |
| 648. 特願2002-158352 | 698. 特願2002-271473 |
| 649. 特願2002-160277 | 699. 特願2002-273996 |
| 650. 特願2002-162148 | 700. 特願2002-274469 |

目録(8)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 701. 特願2002-276051 | 751. 特願2003-012738 |
| 702. 特願2002-282746 | 752. 特願2003-012774 |
| 703. 特願2002-286487 | 753. 特願2003-015968 |
| 704. 特願2002-289209 | 754. 特願2003-016044 |
| 705. 特願2002-295332 | 755. 特願2003-016940 |
| 706. 特願2002-296911 | 756. 特願2003-017397 |
| 707. 特願2002-299429 | 757. 特願2003-021499 |
| 708. 特願2002-301875 | 758. 特願2003-024347 |
| 709. 特願2002-303838 | 759. 特願2003-024620 |
| 710. 特願2002-312131 | 760. 特願2003-025277 |
| 711. 特願2002-320102 | 761. 特願2003-027647 |
| 712. 特願2002-320704 | 762. 特願2003-027648 |
| 713. 特願2002-325909 | 763. 特願2003-031882 |
| 714. 特願2002-325920 | 764. 特願2003-032932 |
| 715. 特願2002-332232 | 765. 特願2003-038206 |
| 716. 特願2002-339344 | 766. 特願2003-040642 |
| 717. 特願2002-339392 | 767. 特願2003-043961 |
| 718. 特願2002-339541 | 768. 特願2003-050153 |
| 719. 特願2002-339551 | 769. 特願2003-050446 |
| 720. 特願2002-341195 | 770. 特願2003-052520 |
| 721. 特願2002-343807 | 771. 特願2003-052602 |
| 722. 特願2002-344279 | 772. 特願2003-052613 |
| 723. 特願2002-345597 | 773. 特願2003-052877 |
| 724. 特願2002-347401 | 774. 特願2003-053023 |
| 725. 特願2002-348760 | 775. 特願2003-054182 |
| 726. 特願2002-349042 | 776. 特願2003-054798 |
| 727. 特願2002-354594 | 777. 特願2003-054799 |
| 728. 特願2002-357768 | 778. 特願2003-054846 |
| 729. 特願2002-357900 | 779. 特願2003-054847 |
| 730. 特願2002-358019 | 780. 特願2003-054848 |
| 731. 特願2002-358967 | 781. 特願2003-054849 |
| 732. 特願2002-360972 | 782. 特願2003-055452 |
| 733. 特願2002-360975 | 783. 特願2003-056628 |
| 734. 特願2002-368112 | 784. 特願2003-061426 |
| 735. 特願2002-376555 | 785. 特願2003-063532 |
| 736. 特願2002-376774 | 786. 特願2003-065013 |
| 737. 特願2002-376831 | 787. 特願2003-071028 |
| 738. 特願2002-379214 | 788. 特願2003-072979 |
| 739. 特願2002-380624 | 789. 特願2003-074168 |
| 740. 特願2002-381888 | 790. 特願2003-076107 |
| 741. 特願2002-382170 | 791. 特願2003-078999 |
| 742. 特願2002-383870 | 792. 特願2003-079598 |
| 743. 特願2002-521644 | 793. 特願2003-079613 |
| 744. 特願2002-532458 | 794. 特願2003-082466 |
| 745. 特願2002-546564 | 795. 特願2003-083318 |
| 746. 特願2002-548185 | 796. 特願2003-083433 |
| 747. 特願2002-570743 | 797. 特願2003-083480 |
| 748. 特願2003-003450 | 798. 特願2003-085193 |
| 749. 特願2003-012550 | 799. 特願2003-089026 |
| 750. 特願2003-012694 | 800. 特願2003-090331 |

目録(9)

- | | | | |
|------|---------------|------|---------------|
| 801. | 特願2003-091446 | 851. | 特願2003-127135 |
| 802. | 特願2003-092654 | 852. | 特願2003-127150 |
| 803. | 特願2003-093642 | 853. | 特願2003-128818 |
| 804. | 特願2003-094272 | 854. | 特願2003-128897 |
| 805. | 特願2003-094719 | 855. | 特願2003-129347 |
| 806. | 特願2003-095770 | 856. | 特願2003-131313 |
| 807. | 特願2003-095884 | 857. | 特願2003-132280 |
| 808. | 特願2003-095885 | 858. | 特願2003-132605 |
| 809. | 特願2003-095886 | 859. | 特願2003-132606 |
| 810. | 特願2003-095904 | 860. | 特願2003-135591 |
| 811. | 特願2003-097283 | 861. | 特願2003-136445 |
| 812. | 特願2003-097327 | 862. | 特願2003-139397 |
| 813. | 特願2003-101917 | 863. | 特願2003-140684 |
| 814. | 特願2003-104928 | 864. | 特願2003-142303 |
| 815. | 特願2003-105362 | 865. | 特願2003-143932 |
| 816. | 特願2003-107267 | 866. | 特願2003-145221 |
| 817. | 特願2003-107268 | 867. | 特願2003-145390 |
| 818. | 特願2003-107647 | 868. | 特願2003-147820 |
| 819. | 特願2003-107885 | 869. | 特願2003-150690 |
| 820. | 特願2003-109575 | 870. | 特願2003-153014 |
| 821. | 特願2003-115750 | 871. | 特願2003-153015 |
| 822. | 特願2003-115793 | 872. | 特願2003-153016 |
| 823. | 特願2003-115847 | 873. | 特願2003-153985 |
| 824. | 特願2003-115888 | 874. | 特願2003-154009 |
| 825. | 特願2003-116232 | 875. | 特願2003-154841 |
| 826. | 特願2003-116895 | 876. | 特願2003-155397 |
| 827. | 特願2003-118161 | 877. | 特願2003-155407 |
| 828. | 特願2003-118186 | 878. | 特願2003-158017 |
| 829. | 特願2003-119749 | 879. | 特願2003-161005 |
| 830. | 特願2003-119930 | 880. | 特願2003-164126 |
| 831. | 特願2003-120934 | 881. | 特願2003-170051 |
| 832. | 特願2003-121233 | 882. | 特願2003-170324 |
| 833. | 特願2003-121261 | 883. | 特願2003-170325 |
| 834. | 特願2003-121273 | 884. | 特願2003-170326 |
| 835. | 特願2003-121780 | 885. | 特願2003-170327 |
| 836. | 特願2003-122245 | 886. | 特願2003-170328 |
| 837. | 特願2003-123984 | 887. | 特願2003-170329 |
| 838. | 特願2003-124654 | 888. | 特願2003-170330 |
| 839. | 特願2003-124655 | 889. | 特願2003-170573 |
| 840. | 特願2003-124826 | 890. | 特願2003-171576 |
| 841. | 特願2003-124829 | 891. | 特願2003-171619 |
| 842. | 特願2003-124833 | 892. | 特願2003-172898 |
| 843. | 特願2003-124835 | 893. | 特願2003-175819 |
| 844. | 特願2003-125388 | 894. | 特願2003-177298 |
| 845. | 特願2003-125403 | 895. | 特願2003-180198 |
| 846. | 特願2003-125405 | 896. | 特願2003-182958 |
| 847. | 特願2003-127090 | 897. | 特願2003-192763 |
| 848. | 特願2003-127093 | 898. | 特願2003-192775 |
| 849. | 特願2003-127109 | 899. | 特願2003-194837 |
| 850. | 特願2003-127130 | 900. | 特願2003-197229 |

目 録 (10)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 901. 特願 2003-198340 | 951. 特願 2003-338191 |
| 902. 特願 2003-204075 | 952. 特願 2003-339542 |
| 903. 特願 2003-205349 | 953. 特願 2003-340181 |
| 904. 特願 2003-205710 | 954. 特願 2003-342519 |
| 905. 特願 2003-206546 | |
| 906. 特願 2003-207698 | |
| 907. 特願 2003-207771 | |
| 908. 特願 2003-207772 | |
| 909. 特願 2003-207850 | |
| 910. 特願 2003-270049 | |
| 911. 特願 2003-271473 | |
| 912. 特願 2003-272421 | |
| 913. 特願 2003-275055 | |
| 914. 特願 2003-277958 | |
| 915. 特願 2003-279130 | |
| 916. 特願 2003-283972 | |
| 917. 特願 2003-284055 | |
| 918. 特願 2003-286640 | |
| 919. 特願 2003-289138 | |
| 920. 特願 2003-293912 | |
| 921. 特願 2003-296474 | |
| 922. 特願 2003-298558 | |
| 923. 特願 2003-299424 | |
| 924. 特願 2003-303979 | |
| 925. 特願 2003-304452 | |
| 926. 特願 2003-304453 | |
| 927. 特願 2003-305689 | |
| 928. 特願 2003-305844 | |
| 929. 特願 2003-306137 | |
| 930. 特願 2003-307564 | |
| 931. 特願 2003-313014 | |
| 932. 特願 2003-315355 | |
| 933. 特願 2003-318801 | |
| 934. 特願 2003-321497 | |
| 935. 特願 2003-322948 | |
| 936. 特願 2003-324974 | |
| 937. 特願 2003-326510 | |
| 938. 特願 2003-327645 | |
| 939. 特願 2003-327907 | |
| 940. 特願 2003-328600 | |
| 941. 特願 2003-328840 | |
| 942. 特願 2003-330418 | |
| 943. 特願 2003-330569 | |
| 944. 特願 2003-331848 | |
| 945. 特願 2003-332756 | |
| 946. 特願 2003-333798 | |
| 947. 特願 2003-333932 | |
| 948. 特願 2003-334036 | |
| 949. 特願 2003-334083 | |
| 950. 特願 2003-336365 | |

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-040642
受付番号	20308550759
書類名	出願人名義変更届 (一般承継)
担当官	雨宮 正明 7743
作成日	平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状 (代理権を証明する書面)	1
---------	------------------	---

特願 2003-040642

ページ: 1

出願人履歴情報

識別番号

[592256553]

1. 変更年月日

1996年 7月24日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都大田区石川町 2-3-16-417

氏名

谷岡 明彦

特願 2003-040642

ページ: 2

出願人履歴情報

識別番号

[00000679.2]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月28日
新規登録
埼玉県和光市広沢2番1号
理化学研究所

特願 2003-040642

ページ: 3

出願人履歴情報

識別番号

[302064588]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

2002年11月12日
新規登録
東京都渋谷区広尾1-11-5-1403
株式会社 フューエンス

特願 2003-040642

ページ: 4/E

出願人履歴情報

識別番号

[503359821]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2003年10月 1日
新規登録
埼玉県和光市広沢2番1号
独立行政法人理化学研究所

出証番号 出証特 2004-3024460